

Série A, n°
N° d'ordre :

Inscrit aux archives originales
du Centre de Documentation
C.N.R.S. sous le N° A.O. 1245

200

THÈSES

PRESENTEES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE grade DE DOCTEUR ES-SCIENCES

PAR

Madame MILHAUD née MAILLET Jeannine

"Influence de l'oxyde azotique sur la
radiolyse d'hydrocarbures liquides et
gazeux".

1^{re} THESE. —

2^e THESE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 16/12/66 devant la Commission d'examen

MM. elle CAUCHOIS Président.

MM. MAGAT

JULLIEN

DURUP

} Examineurs.

Série A, n°
N° d'ordre :

Inscrit aux archives originales
du Centre de Documentation
C.N.R.S. sous le N° A.O. 1245

200

THÈSES

PRESENTEES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE grade DE DOCTEUR ES-SCIENCES

PAR

Madame MILHAUD née MAILLET Jeannine

"Influence de l'oxyde azotique sur la
radiolyse d'hydrocarbures liquides et
gazeux".

1^{re} THESE. —

2^e THESE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 16/12/66 devant la Commission d'examen

MM. elle CAUCHOIS Président.

MM. MAGAT

JULLIEN

DURUP

} Examineurs.



Je présente mes remerciements respectueux à la directrice du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris (centre d'Orsay), Mademoiselle Y. CAUCHOIS Professeur, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire où ce travail a été effectué.

Je remercie profondément Monsieur le Professeur MAGAT, qui a dirigé mes recherches et dont l'enseignement m'a beaucoup apporté, pour la bienveillance qu'il m'a témoignée.

Que Monsieur J. DURUP, Maître de Recherches au CNRS, qui a suivi mon travail depuis mon entrée au laboratoire, trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance pour l'aide chaleureuse et amicale qu'il m'a continuellement fournie sur le plan scientifique et humain ainsi que pour sa précieuse collaboration dans une partie de ce travail.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à mes camarades de laboratoire qui m'ont apporté un soutien précieux dans mes débuts au laboratoire, en particulier L. BOUBY, M. DURUP et N. LERAY.

Enfin je remercie tous les collaborateurs techniques et administratifs du laboratoire en particulier C. BECK, J. F. DELOUIS, J. HADAMARD, dont l'aide a été indispensable à la réalisation de ce travail.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533912_0012

INTRODUCTION

Les rayonnements ionisants dissipent leur énergie dans le milieu parcouru en donnant naissance à des ions, des molécules excitées et des électrons libres. Ces espèces primaires de courte durée de vie, difficilement accessibles à l'investigation directe, peuvent réagir en formant soit des produits stables, soit d'autres espèces transitoires telles que radicaux libres ou ions de plus grande durée de vie, dont l'étude est possible par diverses méthodes.

Parmi les méthodes chimiques d'étude de ces entités secondaires, une des plus utilisées est la méthode d'interception qui consiste à introduire dans le milieu un soluté capable de réagir de manière spécifique avec l'une ou l'autre de ces espèces, afin de déterminer la contribution de cette espèce à la formation des différents produits finaux. Cette méthode comporte plusieurs exigences concernant le soluté introduit :

- a) l'absence d'influence de ce soluté sur l'évolution des précurseurs des espèces à intercepter;
- b) la spécificité de ses réactions avec les espèces transitoires;
- c) la stabilité et l'absence de réactivité des produits résultant de l'interception.

La première condition implique l'utilisation de très faibles concentrations de soluté.

La deuxième condition est rarement remplie car la plupart des intercepteurs de radicaux libres sont également des capteurs d'électrons très efficaces (comme $I_2^{(1)}$ et $HI^{(2)}$ ou réagissent avec certaines molécules excitées (comme $FeCl_3^{(3)}$).

Enfin, la troisième condition, moins fréquemment étudiée, est elle aussi rarement réalisée. Ainsi, il a été montré⁽⁴⁾ que les produits résultant de l'interception des radicaux par l'oxygène étaient susceptibles d'amorcer une décomposition en chaîne sur certains composés.

La chimie des rayonnements, dans la recherche d'un intercepteur "idéal" réunissant ces trois conditions, a fait appel à de nombreux solutés pour élucider les mécanismes de la radiolyse des hydrocarbures. Parmi ceux-ci, l'oxyde azotique a fait l'objet de peu d'études approfondies⁽⁵⁾ bien que, depuis quelques années, il soit de plus en plus fréquemment utilisé comme intercepteur de radicaux libres⁽⁶⁾⁽⁷⁾; un travail déjà ancien⁽⁸⁾ a cependant montré que ce soluté, de même que l'oxygène, était capable de conduire à un accroissement de la décomposition radiolytique de certains composés, par suite de réactions secondaires consécutives à la nitrosation.

Nous avons entrepris ce travail avec NO dans le but d'élucider la nature de telles réactions secondaires. Le choix des hydrocarbures étudiés - le cyclohexane et l'isopropylbenzène (cumène) - a été motivé par les raisons suivantes: le cyclohexane, de structure symétrique relativement simple, est un des hydrocarbures qui ont été les plus étudiés en chimie des rayonnements, tandis que le cumène a fait l'objet d'une étude approfondie en présence d'oxygène qui présente certaines analogies avec notre travail⁽⁴⁾.

Avant d'aborder la description de nos résultats (Chap. III, IV et V), nous rappellerons quelques généralités concernant le rôle et la répartition des différentes espèces réactives dans la radiolyse; puis nous donnerons un tableau général des propriétés de l'oxyde azotique et de ses réactions avec les diverses espèces transitoires (Chap. I). Enfin, nous décrirons brièvement nos conditions expérimentales et les méthodes d'analyse que nous avons utilisées (Chap. II).

* * *
* *
*

La dissipation d'énergie d'un rayonnement γ tel que celui du ^{60}Co (d'énergie 1,17 et 1,33 MeV) s'effectue essentiellement par effet Compton et les transformations chimiques qui en résultent proviennent de l'interaction des électrons de recul avec le milieu.

Suivant l'état physique de ce milieu, les modes de ralentissement d'un électron de recul, d'énergie moyenne de quelques centaines de keV, sont peu différents; ^{mais} les espèces actives formées se répartissent de manière variable au cours du temps, suivant qu'on se trouve dans un milieu condensé ou dans un gaz, la diffusion étant beaucoup plus lente dans le premier cas.

La plupart des interactions de ces électrons primaires avec les électrons des molécules environnantes sont des interactions "molles" donnant lieu à de faibles pertes d'énergie. Une petite fraction des collisions (du type collisions "dures") donnent cependant naissance à des électrons suffisamment énergétiques pour provoquer de nouvelles ionisations et excitations le long de leur trajectoire (rayons δ). Le spectre d'énergie des électrons secondaires est très large: l'énergie moyenne des électrons produits par un électron primaire d'énergie 1 MeV est d'environ 70 eV, tandis que 50 % de ces électrons ont une énergie inférieure à 5 eV⁽⁹⁾. Cette distribution varie peu avec l'énergie des électrons primaires dans le cas d'électrons rapides.

Les électrons faiblement énergétiques produisent des ionisations et des excitations très voisines pouvant former ce qu'on appelle des "grappes". Cette notion de grappe semble cependant douteuse en phase gazeuse, où les observations dans des chambres de condensation indiquent que plus de 60 % de

ces "grappes" ne comporteraient qu'un seul ion⁽¹⁰⁾; par contre, en phase liquide, différents auteurs l'ont jugée nécessaire pour interpréter les résultats de la radiolyse de l'eau⁽¹¹⁾ et certains résultats sur la radiolyse d'hydrocarbures liquides en fonction du transfert d'énergie linéaire⁽¹²⁾⁽¹³⁾ (T.E.L.) (ou perte d'énergie d'une particule ionisante par unité de longueur de sa trajectoire).

Le rapport du nombre total d'excitations au nombre d'ionisations produites dans un milieu gazeux a été évalué⁽¹⁴⁾ à 1 environ pour les molécules polyatomiques. Une détermination expérimentale, conduisant à une valeur sensiblement égale, a été effectuée par BECK & OSBERGHAUS⁽¹⁵⁾ sur des hydrocarbures gazeux sous très faible pression (10^{-5} mm), soumis à l'impact d'électrons de 200 eV.

Une fraction importante des molécules excitées formées sont portées à des niveaux supérieurs au premier potentiel d'ionisation de la molécule, appelés états superexcités⁽¹⁶⁾, dont l'existence a été confirmée par les effets isotopiques observés lors de l'ionisation sous l'action des rayons β de gaz hydrocarbonés purs⁽¹⁷⁾ ou introduits comme impuretés dans un gaz rare. Lorsque ces états sont voisins du potentiel d'ionisation, il y a compétition entre l'auto-ionisation de la molécule et différents modes de dissociation (précédés ou non d'une réorganisation atomique).

Les électrons de faible énergie (inférieure à 100 eV) peuvent induire des transitions optiquement interdites, telles que des transitions singulet $\longrightarrow$ triplet⁽¹⁸⁾. Les électrons d'énergie inférieure au plus petit potentiel d'excitation des molécules d'un composé pur, ou électrons de sous-excitation, dissipent leur énergie dans le milieu en provoquant des vibrations et des rotations moléculaires⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾. SAMUEL & MAGEE⁽¹¹⁾ évaluaient il y a quelques années la durée du processus de ralentissement, dans un liquide, des électrons jusqu'à l'énergie thermique, en assimilant ce milieu à un gaz condensé; ils obtenaient une durée de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-14} sec., au bout de laquelle la distance parcourue par les électrons serait insuffisante pour qu'ils échappent au champ d'attraction de l'ion positif. Seule une petite fraction des électrons (ceux d'énergie supérieure à 300 eV environ) pourraient être considérés comme libres et le rendement correspondant, évalué par MAGEE⁽²¹⁾, serait de l'ordre de 0,1. Cependant, des études plus récentes⁽²²⁾⁽²³⁾⁽²⁴⁾ sur la conductivité induite dans les liquides irradiés indiquent que le rendement en électrons "libres" (ayant échappé à la recombinaison avec l'ion parent) croît proportionnellement à la constante diélectrique du liquide; en outre, la mobilité des électrons dans un hydrocarbure liquide est du même ordre de grandeur que celle d'un ion moléculaire⁽²⁵⁾. Ces résultats indiquent que les électrons ne se déplacent pas aussi librement que le supposaient Samuel & Magee, même dans des milieux non polaires tels que les hydrocarbures, et le retour de l'électron sur l'ion parent pourrait exiger une durée supérieure au temps de relaxation diélectrique du liquide. FREEMAN & FAYADH⁽²⁴⁾ ont présenté un modèle

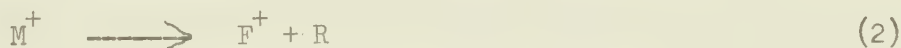
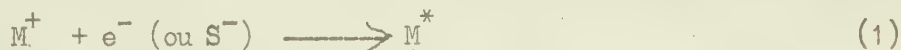
d'après lequel les électrons seraient piégés dans les cavités du liquide, lequel permet d'interpréter les valeurs des rendements en ions libres obtenus dans divers composés. La durée de vie d'un électron dans un hydrocarbure serait ainsi de $10^{-10} \pm 1$ s., valeur qui est en accord avec celle déduite par WILLIAMS⁽²⁶⁾ d'une étude chimique sur l'interception par ND_3 des ions positifs formés dans la radiolyse du cyclohexane.

Par ailleurs, ^{si}/des solutés, susceptibles d'attachement électronique pour des énergies inférieures au plus petit potentiel d'excitation du composé principal, sont présents dans le milieu, la capture des électrons par les molécules du soluté avec formation d'ions négatifs sera un processus prépondérant.

Examinons maintenant, suivant l'état physique du milieu, quelles sont les réactions possibles des différentes espèces transitoires (ions, molécules excitées et radicaux libres).

I - REACTIONS DES IONS ET DES MOLECULES EXCITEES

Trois processus se trouvent en compétition pour la disparition des ions positifs dans la radiolyse: leur neutralisation par les électrons (ou les ions négatifs s'il s'en forme), leur décomposition en fragments et leur réaction avec les molécules neutres :



Suivant l'état physique du milieu - et par conséquent suivant le temps imparti aux ions avant leur neutralisation et avant leur rencontre avec les molécules neutres - le nombre de réactions (2) et (3) possibles sera plus ou moins limité.

En phase gazeuse (sous pression atmosphérique et pour un débit de dose moyen de 10^{16} eV/g.s.), la durée de vie d'un ion par rapport à la réaction (1) est de l'ordre de 10^{-3} s ⁽²⁷⁾, tandis que dans un hydrocarbure liquide, nous avons vu qu'elle était égale à $10^{-10} \pm 1$ s.

Considérons maintenant la réaction (2). La fraction des ions parents qui n'ont pas subi de telles dissociations avant leur collision avec les molécules neutres est de l'ordre de 0,2 d'après un calcul de STEVENSON⁽²⁸⁾ dans le cas de gaz hydrocarbonés (n-propane et n-butane) sous pression atmosphérique,

soumis à l'impact d'électrons de 75 eV; en phase liquide, où l'intervalle de temps entre deux collisions est plus court (10^{-13} s au lieu de 10^{-10} s.), un calcul analogue conduit à une valeur supérieure à 0,5⁽²⁹⁾. Ainsi, il ne se produit pas de décomposition importante des ions dans un liquide avant une rencontre moléculaire: seuls certains processus de dissociation exothermique tels que la formation d'un ion oléfinique et d'une molécule stable par disproportionnement intramoléculaire pourraient entrer en compétition avec la désactivation des ions par collision⁽²⁹⁾.

Les réactions (3) entre ions positifs et molécules peuvent être classées en trois groupes⁽³⁰⁾, si on classe à part les réactions de transfert de charge: les réactions de transfert d'atome ou d'ion atomique (transfert d'H, d'H⁻ ou d'H⁺ dans le cas des hydrocarbures) les plus rapides, les réactions de réarrangement et les réactions d'association. Récemment, d'autres types de réactions ont également été mis en évidence, soit par spectrométrie de masse, soit par des études de radiolyse en phase gazeuse: ce sont les réactions de transfert d'H₂⁽³¹⁾ et de transfert d'H₂⁻⁽³²⁾⁽³³⁾.

Les constantes de vitesse des réactions du premier groupe (réactions de transfert d'atome ou d'ion atomique) et celles des réactions de transfert d'H₂⁻ sont telles qu'on peut considérer qu'elles se produisent à chaque collision entre un ion et une molécule neutre lorsqu'elles sont exothermiques⁽²⁷⁾. Dans la radiolyse d'hydrocarbures liquides, ces réactions peuvent donc avoir lieu avant le retour de l'électron sur l'ion parent. Par contre, les réactions de réarrangement, lesquelles exigent une durée supérieure à 10^{-13} s. pour la dissociation du complexe ion-molécule en produits finaux, n'apparaîtront pas; cependant, on peut considérer dans de nombreux cas que l'électron se recombinera avec le complexe ion-molécule suivant :



En phase gazeuse, au contraire, toutes les réactions possibles de l'ion parent et des ions fragments peuvent se produire avant la neutralisation. C'est ainsi que FUTRELL⁽³⁴⁾ interprétait les produits de la radiolyse de plusieurs hydrocarbures gazeux en s'appuyant uniquement sur la distribution des ions fragments observés par spectrométrie de masse, puis en faisant intervenir toutes les réactions exothermiques de transfert d'H⁻ auxquelles ces ions pouvaient participer ainsi que les réactions ultérieures des radicaux formés dans ces processus. Dans une interprétation plus élaborée, il est cependant nécessaire de faire intervenir les réactions de décomposition des molécules excitées neutres.

L'étude de la photolyse dans l'U.V. lointain des hydrocarbures gazeux donne une représentation partielle des modes de décomposition des molécules excitées. Ces études montrent que pour des photons d'énergie 8 à 9 eV, inférieure au potentiel d'ionisation de ces hydrocarbures, les principaux modes de décompo-

sition conduisent à la formation de molécules stables. Quand on accroît l'énergie des photons, on observe une participation croissante de processus correspondant à la simple rupture d'une liaison avec formation de radicaux libres, ou de processus de réarrangement plus complexes⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾.

Examinons maintenant brièvement le sort des radicaux libres issus de la décomposition des ions et des molécules excitées et la cinétique de leur interception par un soluté capteur de radicaux.

II - INTERCEPTION DES RADICAUX LIBRES

En présence d'un soluté intercepteur, les radicaux formés disparaissent, soit par recombinaison deux à deux, soit par réaction avec le soluté. La compétition entre ces deux processus - et par conséquent la fraction "interceptable" des radicaux - dépend de la distribution spatiale des radicaux libres, de leur vitesse de diffusion dans le milieu et de la réactivité de l'intercepteur. Or la distribution spatiale initiale des radicaux, identique à celle des ions et des molécules excitées dont ils sont issus, est très inhomogène le long des traces des particules ionisantes; de plus, en milieu liquide, la diffusion des radicaux et de l'intercepteur est lente, de sorte que l'interprétation des résultats nécessite l'introduction dans la cinétique d'interception de modèles de diffusion de ces espèces réactives à partir de leur distribution initiale.

NOYES⁽³⁷⁾ a calculé, en fonction du temps écoulé depuis leur formation, la probabilité d'interception de radicaux formés par paires lors de l'irradiation U.V. d'un liquide et son étude peut également s'appliquer à la radiolyse. Dans un intervalle de temps inférieur à 10^{-11} s., deux radicaux d'une même paire peuvent subir une recombinaison dans la "cage" du solvant, et le soluté, même présent en grande concentration, ne peut pas entrer en compétition avec cette recombinaison "primaire". Si les radicaux échappent à cette recombinaison, ils peuvent subir une recombinaison "secondaire" au cours de leurs déplacements au hasard par diffusion, en un intervalle de temps de 10^{-9} s., au bout duquel ils sont suffisamment éloignés l'un de l'autre pour que leur probabilité de rencontre soit faible. Or, en radiolyse, les modèles de diffusion des radicaux formés initialement en grappes de symétrie sphérique le long de la trajectoire des particules ionisantes indiquent⁽³⁸⁾ que, pendant ce même intervalle de temps, il se produit des recombinaisons entre radicaux issus d'une même grappe en expansion. Ce n'est qu'au bout d'un temps supérieur à 10^{-9} s., pour un soluté présent sous une concentration de 10^{-3} M, que pourra intervenir la compétition entre la recombinaison des radicaux entre eux et leur réaction avec le soluté. On peut écrire ces différentes étapes sous la forme





A l'aide d'un modèle où les radicaux sont distribués initialement sous forme de grappes séparées et en ne considérant qu'un seul type de radical et un soluté très réactif ($k_8 = k_7 = 6 \cdot 10^9 \text{ l mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$) de concentration 10^{-3} M , KUPPERMANN & BELFORD(38) obtenaient, pour la fraction des radicaux interceptables, une valeur de l'ordre de 60 %. La majeure partie des radicaux non interceptables redonne le produit initial; les autres conduisent à des produits "moléculaires" s'ajoutant à ceux qui résultent de dissociations non radicalaires et de processus ioniques rapides.

Examinons maintenant les propriétés de l'oxyde azotique que nous avons utilisé comme intercepteur de radicaux libres.

CHAPITRE I

PROPRIETES DE L'OXYDE AZOTIQUE

Dans la radiolyse de composés organiques en présence de NO, ce dernier peut exercer deux types d'influence : d'une part en réagissant avec les produits primaires de la radiolyse (ions, électrons libres et molécules excitées), d'autre part en réagissant avec les radicaux libres issus de la décomposition de ces espèces primaires. Nous envisagerons successivement les deux types d'interaction.

I - INFLUENCE DE NO SUR LES PROCESSUS PRIMAIRES DE LA RADIOLYSE

A - Interaction avec les ions et les électrons lents

Bien que les travaux de KANG YANG⁽³⁹⁾ l'aient amené à conclure⁽⁵⁾ il y a quelques années que les réactions de NO avec les ions et les électrons lents devaient être négligeables, les nombreuses études récentes sur la radiolyse d'hydrocarbures gazeux en présence de NO et le progrès de nos connaissances sur les réactions ion-molécule à haute pression nous obligent actuellement à ré-examiner cette question.

1) On connaît deux modes d'attachement des électrons sur NO, le premier étant un attachement dissociatif ($\text{NO} + e^- \longrightarrow \text{N} + \text{O}^-$) qui se produit pour des énergies électroniques relativement élevées (7 eV⁽⁴⁰⁾) et qui ne joue probablement aucun rôle aux concentrations de NO que nous avons utilisées.

L'autre mode d'attachement, qui se produit pour des énergies électroniques beaucoup plus faibles, est un attachement à trois corps qui, d'après l'étude de BRADBURY⁽⁴¹⁾, exige la participation de deux molécules de NO. GUNTON et ses collaborateurs⁽⁴²⁾⁽⁴³⁾ ont déterminé dans une étude récente le coefficient de cet attachement en fonction de la température (entre 196 et 358° K) ainsi que la nature des ions formés. Les seuls ions négatifs que ces auteurs observaient étaient des ions NO_2^- , ce qu'ils interprétaient soit par un attachement sur NO avec formation de NO^- ou $(\text{NO})_2^-$, suivi d'un transfert de charge sur les traces de NO_2 présentes ($[\text{NO}_2] < 20 \text{ p.p.m.}$), soit par la formation directe de NO_2^- suivant la réaction exothermique



La variation en T^{-3} du coefficient d'attachement avec la température était attribuée à la formation de complexes $(\text{NO} \cdot \text{NO})$ faiblement liés agissant comme centres pour l'attachement.

Examinons l'intervention possible de ce mode d'attachement dans la radiolyse.

En phase liquide, même si l'on admet que la constante de l'équilibre $2 \text{ NO} \xrightleftharpoons[k_{\beta}]{k_{\alpha}} (\text{NO})_2$ est égale à 1 l/mole (en supposant $k_{\alpha} = 10^{13} \text{ l mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $k_{\beta} = 10^{13} \text{ s}^{-1}$), l'attachement des électrons lents sur NO sera négligeable par rapport à leur recombinaison avec les ions positifs aux concentrations d'oxyde azotique que nous avons utilisées ($\leq 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$). Cette conclusion s'appuie sur l'hypothèse généralement admise⁽²⁴⁾⁽²⁶⁾⁽⁴⁴⁾ que l'électron effectue en moyenne de l'ordre de 10^3 collisions avant sa neutralisation dans un milieu non polaire.

En phase gazeuse, on peut admettre qu'à l'échelle de la durée de vie d'un ion par rapport à la neutralisation, la distribution des espèces chargées est quasi-homogène dans l'espace; on peut alors utiliser une cinétique en phase homogène pour comparer les durées de vie d'un électron par rapport à la recombinaison aux ions positifs et par rapport à l'attachement sur NO. Si l'on admet que le coefficient de recombinaison dissociative d'un électron thermalisé et d'un ion positif est de l'ordre de $10^{-6} \text{ cm}^3/\text{ion.s}$ ⁽¹⁸⁾⁽⁴⁵⁾, la durée de vie d'un électron par rapport à la recombinaison est environ $4 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ dans nos conditions d'irradiation (densité gazeuse de 10^{-3} g/cm^3 et débit de dose de $10^{15} \text{ eV / g.s.}$). Par ailleurs, d'après le coefficient d'attachement déterminé par GUNTON & SHAW⁽⁴³⁾ ($K = 1,66 \cdot 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ s}^{-1}$ à 323° K , sous une concentration de NO de $1,8 \cdot 10^{17} \text{ molécules/cm}^3$), la durée de vie d'un électron par rapport à l'attachement sur NO est environ $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}$: l'attachement est donc prépondérant dans les conditions où nous avons travaillé. Une étude de MAHAN & PERSON⁽⁴⁶⁾ sur les processus de recombinaison d'ions dans un mélange composé de 0,1 % de NO et de $10^{-3} \%$ de NO_2 dans un gaz inerte, ionisé par photolyse à 1236 Å , confirme la prépondérance de l'attachement dans nos conditions expérimentales. Ces auteurs montraient que, pour une concentration d'ions du même ordre de grandeur que la concentration ionique stationnaire dans notre système (10^9 ions/cm^3), le processus prépondérant de disparition des électrons thermalisés était l'attachement avec formation d'ions NO_2^- .

Un tel processus d'attachement peut avoir deux conséquences en radiolyse: une modification de la durée de vie des ions positifs par rapport à la neutralisation et une variation de la probabilité de dissociation lors de la neutralisation.

Il semble difficile de prévoir l'importance de la première. L'étude de MAHAN & PERSON déjà citée⁽⁴⁶⁾ montre que la recombinaison entre ions NO_2^- et ions NO^+ est un processus à trois corps dont le coefficient $\alpha_M(\text{NO}^+ + \text{NO}_2^-)$, dans un gaz rare, est peu différent de celui de la recombinaison dissociative $\alpha(\text{NO}^+ + \text{e}^-)$.

Par ailleurs, on peut s'attendre à une diminution de la probabilité de dissociation lors de la recombinaison des charges entre ions positifs et

négatifs, l'énergie d'excitation atteinte étant diminuée de l'affinité électronique du capteur d'électrons⁽⁴⁷⁾.

2) Considérons maintenant les réactions possibles entre NO et les ions positifs.

Le premier potentiel d'ionisation de NO étant situé à 9,25 eV⁽⁴⁸⁾, de nombreux transferts de charge entre ions positifs hydrocarbonés et NO sont énergétiquement possibles. Ainsi, l'ion parent du cyclohexane⁽⁴⁹⁾ et plusieurs de ses ions fragments ($C_4H_8^+$, $C_3H_6^+$, $C_2H_4^+$ ⁽⁴⁹⁾) peuvent transférer leur charge sur NO. Cependant, ce transfert n'aura lieu que s'il est suffisamment rapide pour entrer en compétition avec la neutralisation des ions et avec les autres réactions ion-molécule donnant naissance à des ions positifs plus stables pour lesquels le transfert de charge sur NO n'est plus possible (tels que les ions $C_6H_{10}^+$ ⁽⁴⁹⁾ et $C_6H_{11}^+$ ⁽⁵⁰⁾ dans le cyclohexane). Il faut de nouveau distinguer deux cas suivant que la radiolyse a lieu en phase liquide ou en phase gazeuse.

En phase gazeuse, les réactions de transfert de charge se trouvent en compétition avec les nombreuses réactions ion-molécule qui peuvent intervenir avant la neutralisation. Or les constantes de vitesse de ces réactions de transfert de charge, telles qu'elles ont été déterminées par HENGLEIN & MUCCINI^(51a), sont du même ordre de grandeur que celles des réactions ion-molécule les plus rapides^(51b) ($k \sim 10^{-9}$ cm³/molécule.s): un tel transfert est donc nettement défavorisé aux concentrations de NO que nous avons utilisées (NO $\sim$ 2 à 3 mole %), sauf dans le cas d'ions peu réactifs tels que l'ion parent du cyclohexane. Ainsi, la diminution de la formation de propane $C_3D_6H_2$ observée par AUSLOOS & LIAS dans la radiolyse⁽⁵¹⁾ et la photolyse à 1236 Å ⁽⁵²⁾ d'un mélange gazeux de cyclohexane et de propylène - d_6 en présence de NO, quand le rapport des concentrations de NO et de C_3D_6 était supérieure à 1, a pu être attribué à une compétition entre les deux réactions



Dans les hydrocarbures liquides, nous devons de plus considérer la compétition entre le transfert de charge sur NO et la neutralisation des ions. Connaissant la durée de vie moyenne des ions par rapport à la neutralisation ($10^{-10 \pm 1}$ s) ⁽²⁴⁾⁽²⁶⁾ et la constante de vitesse k_t de la réaction de transfert de charge, la concentration d'oxyde azotique nécessaire pour qu'un ion comme $C_6H_{12}^+$ transfère sa charge sur NO doit alors être telle que :

$$k_t [NO] \geq 10^{10 \pm 1} \text{ s}^{-1}$$

D'après les valeurs des constantes de vitesse déterminées par HENGLEIN & MUCCINI (51b) ($k_t \approx 10^{-9}$ cm³/molécule.s), il n'est pas exclu qu'un tel transfert de charge puisse intervenir même aux faibles concentrations de NO que nous avons utilisées ($[NO] \leq 5.10^{-3}M$).

En conclusion, nous sommes amenés à admettre, à l'inverse de KANG YANG (5), que dans la radiolyse d'hydrocarbures gazeux en présence d'oxyde azotique, la capture des électrons thermiques par NO et les réactions de transfert de charge d'ions positifs peu réactifs sur NO peuvent jouer un rôle important. Nous verrons dans le Chapitre IV dans quelle mesure ces réactions peuvent effectivement expliquer certains de nos résultats sur la radiolyse de cyclohexane gazeux en présence de NO.

B - Influence de NO sur les processus d'excitation; réaction avec les molécules excitées

La présence de NO peut influencer sur les processus d'excitation en facilitant les transitions entre états de multiplicité différente, interdites par les règles de sélection (53)(54)(55). De plus, sur de nombreux composés comme le cyclohexane, on observe des bandes d'absorption supplémentaires en présence d'oxyde azotique pour des longueurs d'onde supérieures à la longueur d'onde limite d'absorption en absence de NO (55).

Ces résultats sont généralement interprétés comme reflétant la formation de faibles complexes de transfert de charge entre NO et le solvant, appelés transfert de charge "de contact", où NO joue le rôle d'accepteur d'électrons (55)(56). Cette interaction est très faible et elle est probablement négligeable en phase liquide aux faibles concentrations de NO que nous avons utilisées ($\leq 5.10^{-4}$ en fraction molaire). En phase gazeuse, où notre concentration de NO était environ 10^2 fois plus grande et la fréquence des collisions sous nos conditions de pression étant environ 10^3 fois plus faible qu'en phase liquide, on peut estimer également que l'influence de NO est négligeable.

Par ailleurs, les travaux de KEMULA & GRABOWSKA (54)(57)(58) ont montré que NO réagissait avec diverses molécules hydrocarbonées excitées dans un état triplet. Cependant, les rendements quantiques des produits formés ($\approx 10^{-2}$) sont trop faibles pour que de telles réactions soient prises en considération dans la radiolyse.

II - REACTIONS DE NO AVEC LES RADICAUX LIBRES ET PROPRIETES DES PRODUITS NITROSES

FORMES

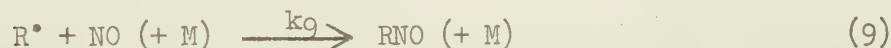
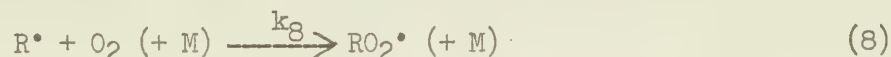
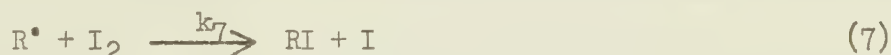
Bien que l'effet inhibiteur de NO sur les réactions en chaînes radicalaires soit utilisé depuis longtemps⁽⁵⁹⁾, l'évolution ultérieure des composés nitrosés formés a été étudiée par peu d'auteurs.

A - Efficacité de NO comme intercepteur de radicaux - Nature des produits primaires formés

Les réactions d'association des radicaux avec NO ont été étudiées principalement en phase gazeuse.

Des études par spectrométrie de masse⁽⁶⁰⁾⁽⁶¹⁾ et par spectroscopie I.R.⁽⁶²⁾ ont montré que le produit initial de l'association du radical méthyle avec NO était le composé d'addition CH_3NO et les travaux de CHILTON & GOWENLOCK⁽⁶³⁾ ont montré qu'il en était de même pour divers radicaux hydrocarbonés. Enfin, la structure du produit primaire HNO de l'association de NO avec les atomes H a été établie récemment par des études spectroscopiques⁽⁶⁴⁾⁽⁶⁵⁾.

On peut donner une idée de l'efficacité de NO comme intercepteur en le comparant à d'autres intercepteurs connus, comme l'oxygène ou l'iode, ou en comparant les vitesses d'association des radicaux entre eux et avec NO. CHRISTIE & FROST⁽⁶⁶⁾ ont déterminé les constantes de vitesse relatives d'association de divers radicaux hydrocarbonés $\text{R}^\bullet$ avec NO, O_2 et I_2 :



Dans un domaine de pression où les réactions (8) et (9) sont du deuxième ordre, ces auteurs obtenaient $\frac{k_9}{k_7} = 2 \frac{k_8}{k_7} \approx 0,1$ lorsque $\text{R} \equiv \text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ ou $\text{n.C}_3\text{H}_7^\bullet$. Par ailleurs, SIEPPY & CALVERT⁽⁶⁷⁾ ont déterminé la constante de vitesse d'association de CH_3 et NO par comparaison avec celle de deux radicaux méthyle⁽⁶⁸⁾ :

$$k(\text{CH}_3 + \text{NO}) = 6,3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3/\text{mole.s}$$

pour $k(\text{CH}_3 + \text{CH}_3) = 2,2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^3/\text{mole.s}$

B - Evolution ultérieure des composés RNO

Bien que ces composés n'aient pas la structure électronique de radicaux libres comme $RO_2^{\cdot}$, ils sont instables et peuvent participer à de nombreuses réactions d'addition, grâce au caractère insaturé du groupement nitroso.

Les composés RNO possédant un hydrogène sur le carbone substitué peuvent s'isomériser en oxime $R'CH = NOH$. Cette réaction est très lente en phase gazeuse⁽⁶⁹⁾; son mécanisme est mal connu et il est certainement différent en phase gazeuse et en solution⁽⁷⁰⁾⁽⁷¹⁾.

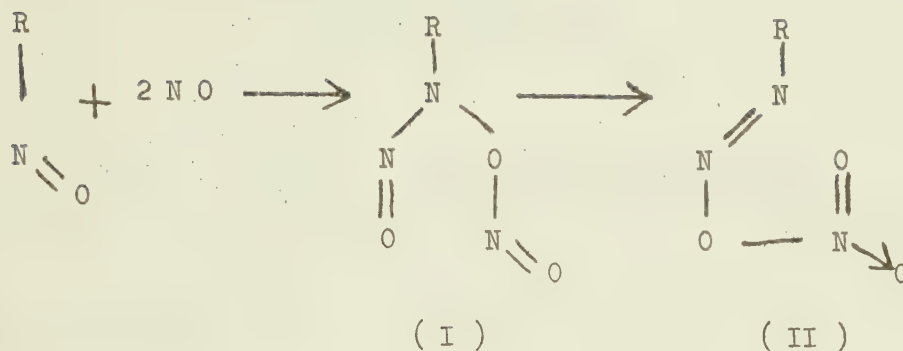
Ces composés forment également des dimères $(RNO)_2$ qui sont stables⁽⁶³⁾⁽⁷²⁾⁽⁷³⁾; ces dimères présentent un isomérisme géométrique cis - trans⁽⁶⁹⁾⁽⁷²⁾ et seuls les dimères trans sont formés dans les solvants organiques de faible constante diélectrique.

Enfin, de nombreuses réactions d'addition aux composés RNO sur le groupement nitroso peuvent entrer en compétition avec leur dimérisation ou leur isomérisation en oxime.

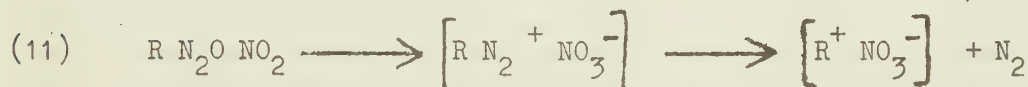
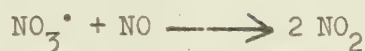
1) L'addition ultérieure de radicaux libres sur RNO, conduisant à la formation d'hydroxylamines substituées $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} > NOR$, a été observée en phase liquide⁽⁷⁴⁾ et en phase gazeuse par MASCHKE et ses collaborateurs⁽⁷⁵⁾⁽⁷⁶⁾. D'après ces derniers, lorsque les R sont des radicaux CD_3 , la constante de vitesse de l'étape initiale (supposée être $CD_3 + CD_3NO \longrightarrow (CD_3)_2 NO^{\cdot}$) serait supérieure à 4.10^{10} cm³/mole.s⁽⁷⁶⁾, soit nettement plus grande que pour la dimérisation de CH_3NO en phase gazeuse ($k_{dimérisation} \approx 9.10^4$ cm³/mole.s⁽⁶²⁾).

2) Les composés RNO peuvent également fixer d'autres molécules de NO quand la concentration en oxyde azotique est très supérieure à celle des radicaux libres.

BROWN⁽⁷⁷⁾ a étudié l'action de NO contenant des traces de NO₂ sur plusieurs hydrocarbures liquides oléfiniques. Afin de rendre compte des produits formés et par analogie avec un travail antérieur de BAMBERGER⁽⁷⁸⁾ sur la réaction entre NO et le nitrosobenzène, il proposait la formation intermédiaire d'un nitrates de diazonium instable (II) qui se décomposerait, soit par voie homolytique (réaction (10)) avec régénération du radical initial, soit par voie hétérolytique (réaction (11)) avec formation d'une oléfine, suivant les réactions :



(II)



(II)



Une étude ultérieure de DONARUMA & CARMODY⁽⁷⁹⁾ sur la réaction directe entre NO et le nitrosocyclohexane $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ confirmait que le produit primaire réagissant avec NO était bien le composé nitrosé RNO . Par ailleurs, d'autres études effectuées sur le nitrosométhane en présence de NO⁽⁸⁰⁾⁽⁷⁰⁾ indiquent qu'un tel schéma pourrait également intervenir en phase gazeuse.

Enfin, d'autres réactions d'addition telles que l'addition d'hydrocarbures éthyléniques sur certains composés nitrosés⁽⁸¹⁾ sont également possibles.

Nous verrons dans le Chapitre III dans quelle mesure les résultats obtenus dans la radiolyse d'hydrocarbures liquides en présence de NO jettent une lumière supplémentaire sur ces réactions.

CHAPITRE II

CONDITIONS EXPERIMENTALES

I - PRODUITS UTILISES

L'oxyde azotique a été préparé dans les premières expériences par pyrolyse du nitrite de baryum sous vide, vers 250° C. Par la suite, nous avons utilisé les produits Matheson et Air Liquide, dont les principales impuretés, N₂ et N₂O, ainsi que les oxydes supérieurs de l'azote formés au cours du transvasement de la réserve de gaz comprimé à notre bâti à vide, ont été éliminées par fractionnements successifs à l'aide de mélanges réfrigérants; l'azote était éliminé par pompage du résidu non condensable dans l'air liquide, tandis que N₂O et les oxydes supérieurs étaient éliminés par congélation dans une boue de bromure d'éthyle (-110°C) avec récupération de la partie non condensable dans un piège à la température de l'azote liquide. Après trois fractionnements, les concentrations de N₂ et de N₂O deviennent respectivement de l'ordre de 0,01 et 0,16 mole %, d'après des analyses par chromatographie gazeuse.

Le cyclohexane était le produit Merck pour spectroscopie dans les expériences en phase liquide et le produit Eastman-Kodak spectrograde dans les expériences en phase gazeuse, tous les deux non traités. La concentration du cyclohexène dans ces produits est inférieure à $5 \cdot 10^{-4}$ M, d'après leur absorption U.V. pour des longueurs d'onde inférieures à 250 mμ et d'après des analyses par chromatographie gazeuse; leur degré de pureté par chromatographie gazeuse est de 99,8 %.

Nous avons vérifié d'autre part qu'un cyclohexane hautement purifié par fusion de zone (de degré de pureté 99,99 % par chromatographie gazeuse) conduisait aux mêmes résultats dans nos expériences.

Le cyclohexane perdeutéérié était le produit Volk, de pureté isotopique mesurée par spectrométrie de masse $\frac{D}{D + H} = 0,994$.

Le cumène Touzart et Matignon était purifié par sulfonation des doubles liaisons vinyliques suivie d'une distillation fractionnée sous pression réduite d'azote et conservé sous vide sur hydrure de calcium. Après purification, il ne présentait aucune impureté décelable par chromatographie gazeuse.

II - CONDITIONS D'IRRADIATION - DOSIMETRIE

Nous avons utilisé deux sources de ^{60}Co de 15 et 280 curies respectivement.

Les irradiations en phase liquide ont été effectuées à 18° C (température de la pièce d'irradiation) dans les appareils représentés sur la Figure II,1, où seule la partie A se trouve en position directe d'irradiation; celles en phase gazeuse dans des ampoules cylindriques en pyrex de volume 100 cm³, placées dans un thermostat à air maintenu à 50 ± 1° C.

La dosimétrie, pour les irradiations en phase liquide, a été faite à l'aide du dosimètre de Fricke (oxydation du sulfate ferreux ammoniacal, avec le rendement $G(\text{Fe}^{++} \longrightarrow \text{Fe}^{+++}) = 15,5$. En phase gazeuse, nous avons utilisé comme dosimètre la quantité d'hydrogène formée par irradiation, de l'éthylène à 18° C et sous 600 mm de pression, dans les ampoules utilisées pour les irradiations de cyclohexane, en nous basant sur la détermination absolue du rendement effectuée par BACK et ses collaborateurs⁽⁸²⁾ $G(\text{H}_2) = 1,28$. Les débits de dose utilisés en phase liquide étaient compris entre $1,0 \cdot 10^{13}$ eV/cm³ s et $1,8 \cdot 10^{14}$ eV/cm³ s et, en phase gazeuse, nous avons travaillé sous un débit de dose moyen de $1,6 \cdot 10^{15}$ eV/g.s.

III - APPAREILLAGE

A. Remplissage des récipients d'irradiation

Avant l'introduction des produits, les récipients d'irradiation ont été chauffés sous le vide d'une pompe à diffusion de mercure jusqu'à la température de fusion du pyrex, afin d'éliminer des parois toute trace d'impureté organique et d'humidité. L'hydrocarbure liquide dégazé et l'oxyde azotique ont été ensuite successivement introduits (en quantités connues) par transvasement sous vide et condensation à la température de l'azote liquide (-196° C).

Dans les études en phase gazeuse, la quantité de cyclohexane liquide (0,13 cm³ environ) introduite dans les ampoules de manière à être totalement vaporisée à 50° C était mesurée au cours du transvasement par la dénivellation du liquide lue sur un capillaire calibré et le transvasement était effectué à travers des rodages et des robinets totalement exempts de graisse.

Pour les expériences en phase liquide, les récipients d'irradiation étaient munies (cf Fig.II,1) d'un manomètre à mercure B (permettant de suivre la pression) et d'une partie C composée de plusieurs ampoules reliées à l'ensemble par des capillaires permettant d'effectuer des prélèvements de gaz au cours de l'irradiation par scelllements successifs de ces capillaires.

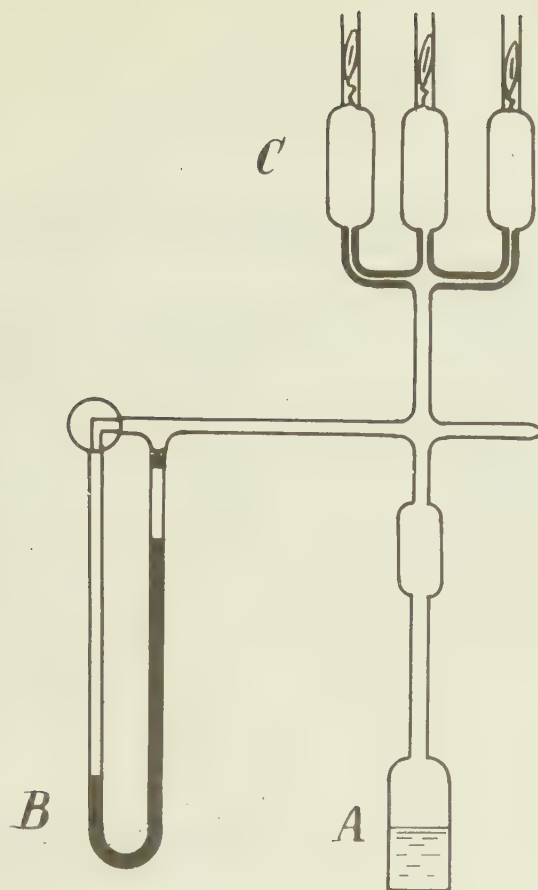


Fig. II,1 Appareils utilisés pour les irradiations en phase liquide -

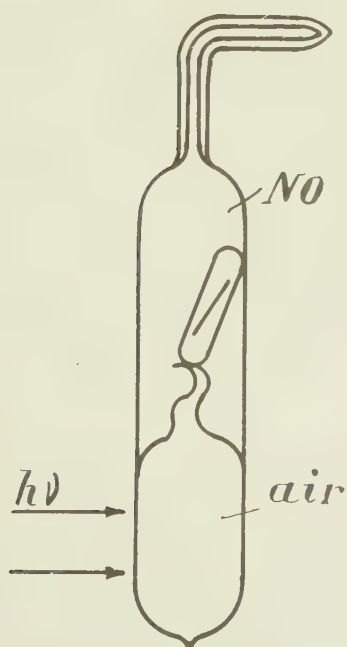


Fig. II,3 Mesure spectrophotométrique de NO sous forme de NO₂.

B. Récupération, après irradiation, des gaz formés

Tous les récipients d'irradiation étaient munis à cet effet d'un prolongement terminé par une pointe en verre (analogue à ceux surmontant les ampoules de la partie C de la Figure II,1) qu'on pouvait facilement briser de l'extérieur à l'aide d'un aimant manoeuvrant une masse métallique enrobée de verre. Les produits gazeux, après congélation de l'hydrocarbure irradié dans des mélanges réfrigérants de température variable, étaient aspirés et leur volume mesuré dans une jauge du type Saunders-Taylor⁽⁸³⁾ à l'aide du dispositif représenté sur la Figure II,2. Ces gaz étaient ensuite refoulés soit dans une petite ampoule du type P (Fig.II,2) en vue d'une analyse directe par spectrométrie de masse, soit dans une cellule à gaz du type Q en vue d'une analyse par chromatographie gazeuse; ces cellules à gaz sont composées de deux branches d'ont l'une contient l'échantillon gazeux et l'autre sert de dérivation pour le passage du gaz porteur.

IV - METHODES D'ANALYSE

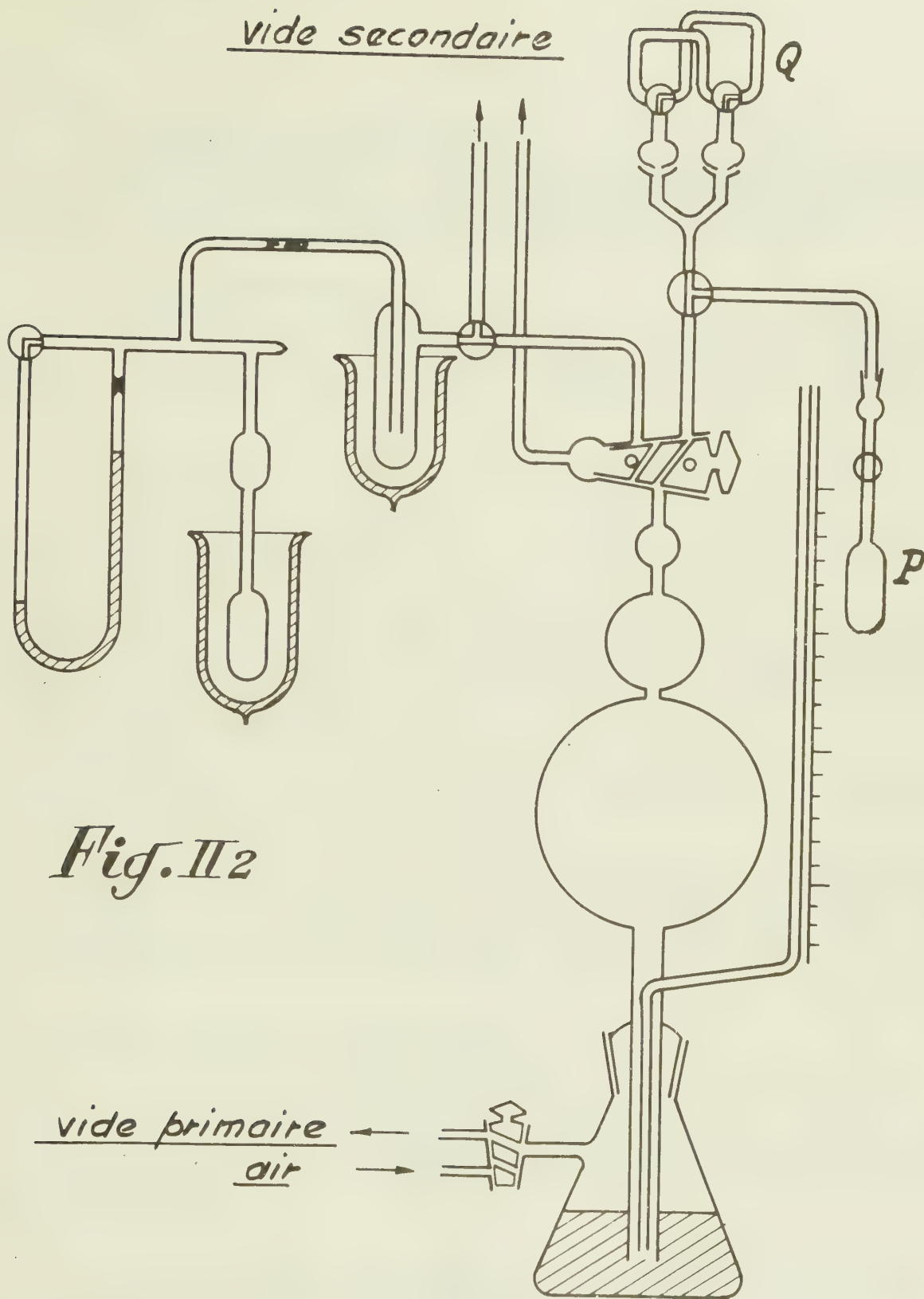
A. Analyse des produits gazeux

1) Dosage par spectrophotométrie de NO sous forme de NO₂

L'oxydation totale de NO en NO₂ a été obtenue en mettant en communication les petits échantillons gazeux (prélevés par scellement) avec des tubes cylindriques de même volume contenant de l'air sous la pression atmosphérique, à travers lesquels on détermine l'absorption optique (cf Fig.II,3); NO₂ se trouve en équilibre avec N₂O₄ et les mesures ont été effectuées à une longueur d'onde (394 m μ) pour laquelle seul NO₂ absorbe⁽⁸⁴⁾. Le coefficient d'extinction de NO₂ à cette longueur d'onde, d'après nos mesures, est de 10^{-2} cm⁻¹/mm Hg à 21°5, en accord avec les valeurs obtenues par plusieurs auteurs⁽⁸⁴⁾⁽⁸⁵⁾. La quantité de NO correspondante est facilement déduite des équations de NORRIS et ses collaborateurs⁽⁸⁵⁾. Cependant, la précision de nos mesures était de l'ordre de 30 % seulement car le spectrophotomètre que nous avons utilisé (Unicam du type SP 600) ne possédait aucun dispositif de thermostatation; cette méthode était donc insuffisante pour des déterminations quantitatives.

2) Analyses par chromatographie gazeuse

Dans ces analyses, chaque pic représentant un composé donné sur les chromatogrammes obtenus a été identifié par comparaison du temps de rétention correspondant à ceux des composés purs ainsi que par l'accroissement de la hauteur du pic observé quand le composé qu'il représente était ajouté au mélange. D'autre part, la mesure de chaque produit résultait d'étalonnages individuels des composés purs.



Récupération des gaz.

a) Analyses de N_2 et des oxydes d'azote

Ces analyses ont été effectuées sur un appareil Perkin-Elmer de type 154 C. La séparation de NO et de N_2 était obtenue à 32°C sur une colonne de silica-gel, de 2m de longueur, traitée suivant le procédé de SAKAIDA et coll.⁽⁸⁶⁾, à l'aide de laquelle nous déterminions également la quantité de N_2O présente.

b) Analyse des gaz hydrocarbonés

Nous avons utilisé pour ces analyses, soit l'appareil Perkin-Elmer avec détection par catharomètre permettant la récupération des produits après l'analyse, soit un appareil Aérograph du type A 600 C, avec détection par ionisation de flamme, de plus grande sensibilité mais où les produits analysés ne sont pas récupérables.

Quatre types de colonnes à chromatographie ont été utilisés dans les conditions suivantes:

α) une colonne de tamis moléculaire 5A, de longueur 2m, a été utilisée à 30°C pour mesurer l'hydrogène formé;

β) une colonne de silicagel, de longueur 1,50m, a été utilisée à 30°C, d'une part pour mesurer le méthane, l'éthane et l'éthylène formés et d'autre part pour séparer en trois fractions les produits en C_1 , C_2 et C_3 issus de la radiolyse des mélanges gazeux C_6H_{12} + C_6D_{12} en vue de leur analyse par spectrométrie de masse; chaque fraction était récupérée à la sortie de l'appareil par condensation à -196°C dans des serpentins en verre;

γ) une colonne constituée d'hexadécane adsorbé sur chromosorb W (dans le rapport 10 %), de longueur 12 m, a été utilisée à 30° C pour déterminer les quantités de propane, propylène, butanes et butènes formés;

) enfin, nous avons utilisé une colonne constituée de diméthylsulfolane adsorbé sur chromosorb W (dans le rapport 10 %), de longueur 12 m, dans un bain réfrigérant à -8° C, pour analyser tous les autres produits hydrocarbonés formés. C'est sur cette colonne qu'a été obtenue la meilleure séparation de la majorité des produits gazeux, ainsi que le montre le chromatogramme reproduit sur la figure II,4.

3) Analyses par spectrométrie de masse

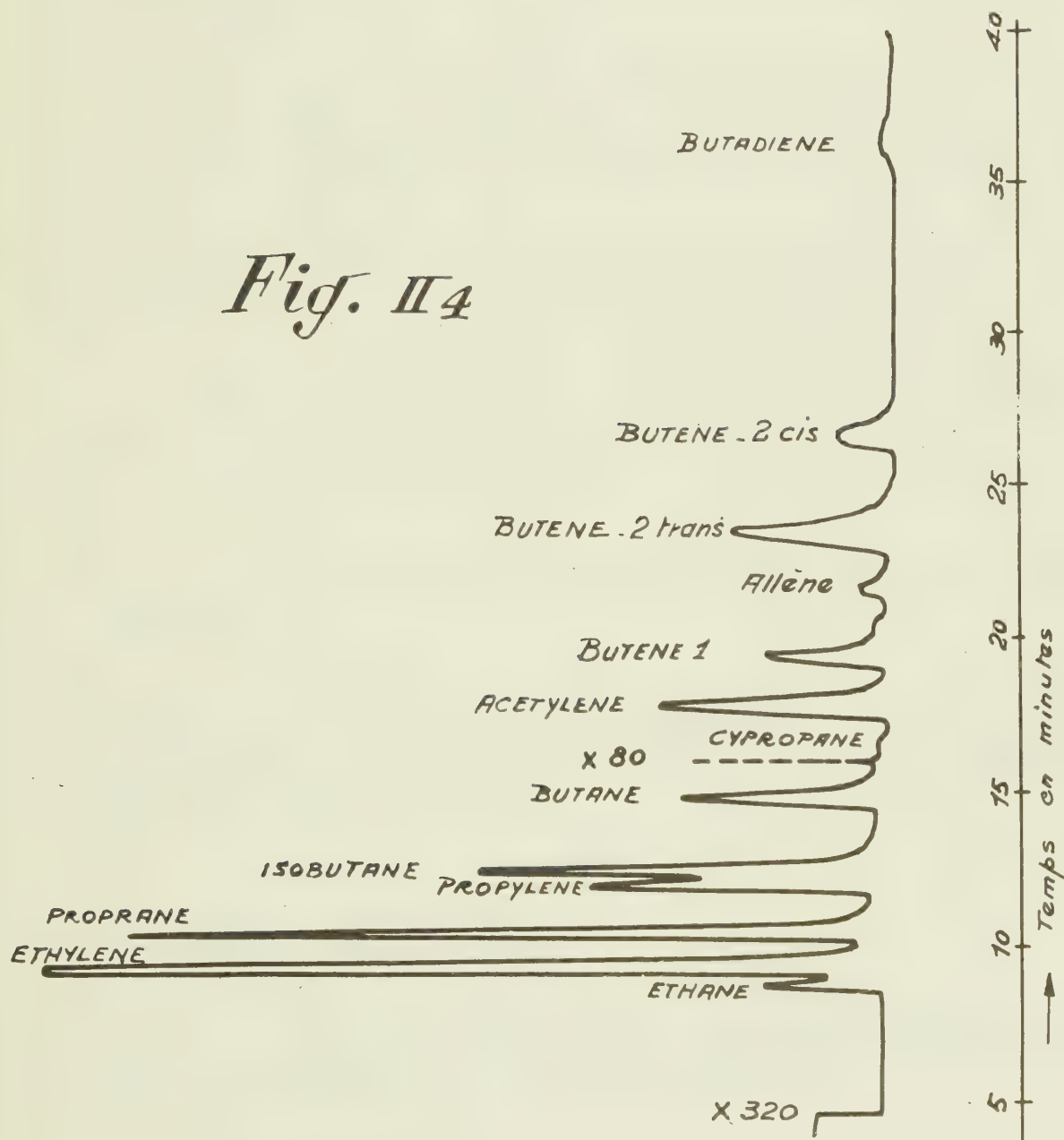
Ces analyses ont été effectuées sur trois spectromètres différents.

Les gaz formés dans la radiolyse du cumène liquide en présence de NO ont été analysés avec l'aide de Mme CORVAL sur un Metropolitan-Vickers, dans le service de M.VIALARD.

Les gaz formés dans la radiolyse du cyclohexane liquide, en présence de NO, ont été analysés avec l'aide de Monsieur DURUP sur un spectromètre qu'il a construit dans le laboratoire de Mr Bernas. Les pressions partielles de chaque composé analysé ont été rapportées à la pression de vapeur du cyclohexane, présent dans chaque échantillon gazeux, conduisant ainsi à des valeurs relatives pour lesquelles la précision est de l'ordre de 30 %.

Analyse chromatographique sur colonne
de diméthylsulfolane des produits volatils
à -10°C de la radiolyse de cyclohexane gazeux

Fig. II₄



Enfin, les composés hydrocarbonés en C_1 , C_2 et C_3 issus de la radiolyse des mélanges gazeux C_6H_{12} + C_6D_{12} , ont été analysés en collaboration avec M. DURUP sur un spectromètre Atlas CH_4 . La détermination quantitative de D_2 et des composés hydrogénés a été déduite d'étalonnages réalisés dans les mêmes conditions que l'analyse, avec les composés purs. En ce qui concerne les composés diversement deutériés, nous nous sommes rapportés aux données suivantes de la littérature:

- pour HD, au travail de DIBELER et ses collaborateurs⁽⁸⁷⁾;
- pour les différentes espèces de méthane deutériées, au travail de MOHLER et ses collaborateurs⁽⁸⁸⁾;
- pour les différentes espèces d'éthane deutériées, au travail de QUINN & MOHLER⁽⁸⁹⁾;
- pour les différentes espèces d'éthylène deutériées, au travail de DIBELER et ses collaborateurs⁽⁹⁰⁾;
- pour les différentes espèces de propane deutériées, au travail de TURKEVITCH et ses collaborateurs⁽⁹¹⁾ et à celui de CONDON⁽⁹²⁾;
- pour les différentes espèces de propylène deutériées, au travail de MACFADDEN⁽⁹³⁾;
- pour les différentes espèces d'acétylène deutériées, au travail de MOHLER et ses collaborateurs⁽⁹⁴⁾.

Enfin, la contribution du butane, présent dans la fraction contenant le propylène et l'acétylène, était estimée à partir des données de STEVENSON & WAGNER⁽⁹⁵⁾.

Nous estimons la précision de ces déterminations quantitatives à 20 % environ, la précision concernant les produits deutériés étant supérieure à celle concernant les produits hydrogénés, du fait de la contribution aux intensités des principaux ions hydrogénés d'ions fragments deutériés de même masse issus des produits plus lourds.

B. Analyse des produits liquides

1) Spectrométrie d'absorption U.V. et I.R.

Les spectres d'absorption U.V. des solutions irradiées ont été mesurés sous une épaisseur de 1 cm avec un spectrophotomètre Unicam de type SP 500, ou avec un spectrophotomètre Jouan enregistreur.

Les spectres I.R. ont été obtenus à l'aide d'un spectrographe enregistreur Perkin-Elmer, de type 137, dans des cuves de $ClNa$ d'épaisseur 1 mm, en travaillant en double faisceau par rapport au cyclohexane ou au cumène non irradié. Les premiers spectres, réalisés avec des cellules d'épaisseurs non

parfaitement identiques, laissaient apparaître les bandes de l'hydrocarbure pur en plus des bandes correspondant aux produits de la radiolyse (cf Fig.III,6 et III,11).

2) Analyses par chromatographie gazeuse

Le dicyclohexyle et le cyclohexène formés dans la radiolyse du cyclohexane gazeux ont été analysés avec l'appareil Aérograph A 600 C, d'une part sur une colonne de Dow 11 adsorbé sur chromosorb W, de longueur 1,50 m à 170° C, d'autre part sur une colonne de diméthylsulfolane sur support de chromosorb W (dans le rapport 10 %), de longueur 6 m, maintenue dans un bain thermostaté à 26° C. Dans le dernier cas, une petite colonne de longueur 50 cm, remplie de support inerte, était intercalée entre la cellule de détection et la sortie de la colonne, afin d'éviter les perturbations dues à la volatilité du diméthylsulfolane.

Les déterminations quantitatives de ces deux produits ont été déduites d'étalonnages effectués avec des solutions synthétiques avant chaque série d'analyses.

CHAPITRE III

RADIOLYSE D'HYDROCARBURES LIQUIDES

EN PRESENCE DE NO

I - RADIOLYSE DE CYCLOHEXANE EN PRESENCE DE NO

Introduction

La radiolyse du cyclohexane a fait l'objet de très nombreux travaux dont nous dégagerons les principaux éléments nécessaires à l'interprétation de nos résultats.

La majorité des produits formés résultent de la rupture des liaisons C-H sans ouverture du cycle⁽⁹⁶⁾⁽⁹⁷⁾⁽⁹⁸⁾. Par conséquent, nous n'envisagerons dans un schéma simplifié que les processus conduisant à la formation d'hydrogène.

Des solutés très divers (le benzène⁽⁹⁹⁾⁽¹⁰⁰⁾⁽¹⁰¹⁾, l'iode⁽¹⁾⁽⁹⁹⁾⁽¹⁰²⁾, le cyclohexène⁽¹⁰³⁾⁽¹⁰⁴⁾, des halogénures d'alkyle⁽¹⁾⁽¹⁰⁵⁾⁽¹⁰⁶⁾ et la p-benzoquinone⁽⁹⁷⁾⁽¹⁰⁷⁾) ont été ajoutés au cyclohexane. Ces solutés produisent généralement une diminution du rendement d'hydrogène avec une même allure caractéristique en fonction de la concentration en additif: le rendement d'hydrogène décroît rapidement quand celle-ci s'élève jusqu'à 1 % environ, puis il diminue plus lentement quand elle devient supérieure à quelques %. Ceci semble indiquer au moins deux processus différents de formation d'hydrogène, inhibés par des mécanismes différents:

- le premier, inhibé par des petites concentrations de soluté, a été généralement attribué à la formation d'atomes H thermiques interceptables⁽¹⁾⁽¹⁰⁰⁾⁽¹⁰³⁾ ;
- le deuxième, inhibé par des concentrations supérieures en additif, est alors considéré comme la formation d'hydrogène non interceptable produit soit par dissociation monomoléculaire, soit par voie bimoléculaire grâce à des atomes H "chauds" ⁽⁹⁹⁾⁽¹⁰⁰⁾⁽¹⁰³⁾.

Cependant, des études plus récentes de DYNE et ses collaborateurs ⁽¹⁰⁸⁾⁽¹⁰⁹⁾ sur des mélanges isotopiques du cyclohexane en présence des mêmes additifs ont montré que ces solutés inhibaient simultanément et dans la même proportion les formations monomoléculaire et bimoléculaire d'hydrogène. L'action de ces solutés découlerait par conséquent d'un processus physique prévenant la décomposition d'un précurseur commun aux deux modes de formation d'hydrogène.

De même, TOMA & HAMILL⁽¹⁰⁶⁾ montraient qu'en présence d'iode et d'iodure de méthyle, les rendements en cyclohexène résiduel et en iodure de cyclohexyle (accompagnant respectivement la formation d'hydrogène dans des processus monomoléculaire et bimoléculaire) diminuaient dans la même proportion quand on augmentait la concentration de CH_3I .

Par ailleurs, d'autres travaux récents⁽¹¹⁰⁾⁽¹¹¹⁾⁽¹¹²⁾ ont apporté des preuves chimiques indiscutables de l'interception d'atomes H par certains de ces solutés.

TABLEAU III,1

Références	G(H thermique)	Méthode utilisée
CHER et collab. (Solutions de 1 % de $\text{cy-C}_6\text{H}_{10}-1^{14}\text{C}^*$) (111)	1,08	Dosage de la radioactivité dans tous les produits résultant de la formation du radical $\text{C}_6\text{H}_{11}^*$ radioactif
YANG-MARGUS (112 a) (Solutions de 1 % de cyclopentène)	≈ 1	Dosage du cyclopentane
TOMA-HAMILL (106) (Solutions de CH_3I + I_2 avec CH_3I I_2)	$\approx 0,9$	$G(\text{H therm}) = \frac{G \text{ CH}_4}{0,8}$ en admettant que les H thermiques réagissent avec CH_3I suivant $\text{H} + \text{CH}_3\text{I} \longrightarrow (\text{CH}_3 + \text{HI}) \xrightarrow{80\%} \text{CH}_4 + \text{I}$
TOMA-HAMILL (104) (Solutions de 0,5 à 8 % de $\text{cy-C}_6\text{D}_{10}$)	$\approx 0,2$	Estimation déduite du rapport constant observé entre $-\Delta G(\text{H}_2)$ et $G(\text{HD})$ quand la concentration de $\text{cy-C}_6\text{D}_{10}$ croît

La confrontation de ces différents résultats conduit à admettre que la formation d'atomes H thermiques est faible. Nous avons porté sur le Tableau III,1 les valeurs du rendement en H thermiques obtenues par des méthodes ne faisant intervenir que la transformation chimique des solutés introduits. La plupart de ces valeurs, à part celle de CHER et ses collaborateurs⁽¹¹¹⁾, ne sont malheureusement que des évaluations semi-quantitatives. D'après ce tableau, nous pouvons admettre $G(\text{H thermique}) \leq 1,1$

Une valeur qui est en accord avec cette estimation ($G \text{ H thermique} = 0,9$) a été obtenue récemment⁽¹¹³⁾ par comparaison des rendements d'hydrogène et de cyclohexène formés respectivement dans la radiolyse de cyclohexane en phase

liquide et en phase solide à -78°C et -196°C (*).

Le rendement de la formation monomoléculaire d'hydrogène a été évalué par deux méthodes.

La première consiste à étudier la composition isotopique de l'hydrogène issu de mélanges isotopiques de cyclohexane⁽¹¹⁴⁾⁽¹¹⁵⁾⁽¹¹⁶⁾; DYNE & JENKINSON⁽¹⁰⁸⁾⁽¹¹⁵⁾ obtenaient ainsi pour le rendement $G(\text{D}_2 \text{ monomoléculaire})$, relatif au cyclohexane perdeutéié, une valeur de 0,32, d'où ils estimaient:

$$0,5 < G(\text{H}_2 \text{ monomoléculaire}) < 1$$

La deuxième méthode est basée sur le rendement résiduel de cyclohexène observé en présence de divers intercepteurs de radicaux. Ce rendement résiduel ne peut cependant fournir qu'une limite inférieure du rendement de décomposition monomoléculaire, puisque DYNE et ses collaborateurs⁽¹⁰⁸⁾⁽¹⁰⁹⁾ ont montré que presque tous les intercepteurs inhibaient simultanément la formation monomoléculaire et bimoléculaire d'hydrogène. Si l'on ne tient compte que des études effectuées avec des concentrations de soluté inférieures à 10^{-2}M , on obtient un accord satisfaisant entre les résultats obtenus en présence d'iode⁽¹⁰⁶⁾⁽¹⁰⁷⁾, d'oxygène⁽⁹⁷⁾⁽¹¹⁷⁾⁽¹¹⁸⁾⁽⁴⁾ et de p.benzoquinone⁽⁹⁷⁾⁽¹¹⁹⁾ autour de la valeur

$$G(\text{H}_2 \text{ monomoléculaire}) = G(\text{cy-C}_6\text{H}_{10} \text{ résiduel corrigé}) \approx 1,0$$

où la correction porte sur le cyclohexène issu du disproportionnement des radicaux cyclohexyle non interceptés. Cette valeur de $G(\text{H}_2 \text{ monomoléculaire})$ conduit par différence à un rendement $G(\text{H}_2 \text{ bimoléculaire})$ tel que le rendement en radicaux correspondant serait nettement plus élevé que celui obtenu par les méthodes d'interception. En effet :

$$G(\text{H}_2 \text{ bimoléculaire}) = G(\text{H}_2 \text{ total}) - G(\text{H}_2 \text{ monomoléculaire})$$

$$= 5,6 - 1,0 = 4,6$$

d'où, puisque la formation de chaque molécule d'hydrogène par un processus bimoléculaire implique la formation de deux radicaux cyclohexyle :

$$G(\text{C}_6\text{H}_{11}^{\bullet}) = 9,2$$

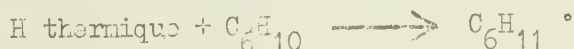
Si on ajoute à cette valeur environ 15 % de radicaux provenant de ruptures de liaisons C-C, il en résulte (même en considérant que 20 % des radicaux peuvent échapper à l'intercepteur) un rendement global en radicaux ($G R^{\bullet} = 8,7$), nettement supérieur à celui obtenu à l'aide de différents intercepteurs ($GR^{\bullet} = 7,7$ ⁽¹²⁰⁾⁽¹²¹⁾).

(*)

A ces températures, la réaction



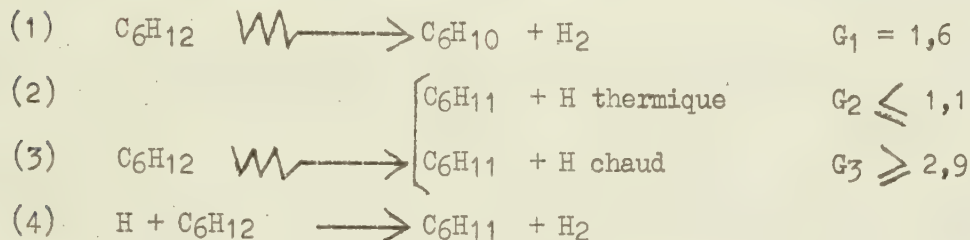
serait remplacée par



Ceci montre bien que la valeur précédemment citée de $G(\text{H}_2 \text{ monomoléculaire})$ ne peut être considérée que comme une limite inférieure. Nous adopterons par conséquent une autre estimation de $G(\text{H}_2 \text{ monomoléculaire})$ qui a été obtenue d'une manière indépendante par CHER et ses collaborateurs⁽¹¹¹⁾ à l'aide d'une analyse stoechiométrique complète des produits de radiolyse de solutions de cyclohexène - $1-^{14}\text{C}$ dans le cyclohexane:

$$G(\text{H}_2 \text{ monomoléculaire}) = 1,6$$

On est ainsi conduit au schéma suivant :



* * *

* *

*

Alors que notre travail était en cours, HENGLEIN⁽¹²²⁾ et MÜLLER & SCHMID⁽¹²³⁾ ont publié deux études concernant la radiolyse, sous barbotage d'oxyde azotique, de différents composés organiques dont le cyclohexane. Cependant ces études, réalisées dans des conditions très différentes de la nôtre, ont surtout été effectuées dans un but préparatif; ainsi, dans le travail de Henglein, les irradiations étaient poussées jusqu'à 10 % de conversion du liquide initial.

Ces auteurs observaient la formation de produits azotés liquides avec un rendement inférieur ou égal au rendement radicalaire global du cyclohexane (cf Tableau III, 2, page suivante). Müller et schmid observaient principalement la formation du dimère du nitrosocyclohexane, Henglein celle de cyclohexylamine et de cyclohexylhydroxylamine. Ces auteurs ont donc admis implicitement que le nombre de molécules de NO consommées était égal ou inférieur au nombre de radicaux formés.

* * *

* *

*

TABIEAU III, 2

Références	Nature du rayonnement	Débit de dose	Dose totale	Produits formés dans la phase liquide
(122) HENGLEIN	β de 3 MeV	$\approx 7 \cdot 10^{17} \text{ eV/cm}^3 \cdot \text{s}$	$\approx 2,4 \cdot 10^{21} \text{ eV/cm}^3$ (10 % de conversion)	Séparation au cours de l'irradiation d'une couche huileuse contenant essentiellement la cyclohexylamine et la cyclohexylhydroxylamine $G(-C_6H_{12}) \approx 2,5$
(123) MÜLLER - SCHMID	β de 2 MeV	$3,4 \cdot 10^{17} \text{ eV/cm}^3 \cdot \text{s}$	$1,2 \cdot 10^{21} \text{ eV/cm}^3$ ($\approx 5\%$ de conversion)	Extraction des solutions irradiées par une solution alcaline conduisant à la cristallisation de $(C_6H_{11}NO)_2$ avec un rendement $G \approx 2,6$ dans la partie extraite
(136) BURRELL	β de 6 MeV	$\approx 10^{20} \text{ eV/cm}^3$ pour une impulsion de $5 \mu \text{ sec}$	$\approx 10^{20} \text{ eV/cm}^3$	Disparition de $C_6H_{11}NO$ après irradiation suivant une réaction de 1er ordre par rapport à sa concentration ($\tau_{\frac{1}{2}} \approx 0,2 \text{ sec}$) Formation de nitrate et de produits nitrés
(137) CIBOROWSKI	γ ^{60}Co	$4,15 \cdot 10^{15} \text{ eV/cm}^3 \cdot \text{s}$	$\approx 10^{20} \text{ eV/cm}^3$	Formation de nitrate et de produits nitrés G acide adipique = 0,8 G cyclohexanone $< 0,1$ G cyclohexanone oxime $< 0,04$

Dans l'étude que nous allons décrire, effectuée sous des débits de dose très faibles ($\approx 7 \cdot 10^{13} \text{ eV/cm}^3 \cdot \text{s}$), nous nous sommes efforcés d'établir une cinétique complète de la réaction en suivant simultanément, dans un système clos, à la fois la consommation de NO et la formation des produits gazeux et liquides.

A. Etudes-témoin: radiolyse de NO seul et réaction sans irradiation

L'irradiation de NO seul dans les mêmes conditions que celle du système cyclohexane + NO ne conduisait à aucune variation de la pression ni de la composition du gaz.

Par ailleurs, nous avons recherché de plusieurs manières si une réaction entre le cyclohexane et NO pouvait se produire en l'absence d'irradiation.

La pression totale, suivie sur plusieurs échantillons identiques aux échantillons irradiés, ne montrait aucune variation au bout d'un temps égal à la durée maximum de nos irradiations (70 jours) et des dosages de NO confirmaient qu'il n'y avait pas de consommation de NO pendant cette période. Ce n'est qu'au bout d'un temps beaucoup plus long (environ 6 mois) que nous avons observé, après dégazage, deux bandes d'absorption très faibles dans l'infra-rouge, à des longueurs d'onde (5,85 et 6,15 μ) correspondant à des bandes plus intenses apparaissant chez les échantillons irradiés.

c Sachant que NO₂ peut jouer le rôle de catalyseur dans une réaction entre NO et les hydrocarbures⁽⁷⁷⁾, nous avons toujours pris soin d'éliminer toute trace de NO₂ et d'oxygène des échantillons à irradier.

B. Réaction au cours de l'irradiation

Nous distinguerons les produits formés dans la phase gazeuse surmontant le liquide et ceux formés dans le liquide.

1) Evolution de la composition du gaz

Nous avons utilisé quatre méthodes pour suivre la composition du gaz au cours de l'irradiation :

- Mesure de la pression totale
- Analyses par chromatographie gazeuse
- Dosage de NO par spectrophotométrie (sous forme de NO₂)
- Analyses par spectrométrie de masse.

Dans les deux dernières, les analyses étaient effectuées sur de petits échantillons gazeux prélevés au cours de l'irradiation (cf Chap.II).

L'étude manométrique était en général combinée avec l'une ou l'autre des trois autres méthodes. En effet, si celles-ci nous ont fourni les rendements des différents produits, seule l'étude manométrique a permis de suivre de manière

continue le déroulement de la réaction sur un même échantillon.

La pression totale, après une brève période d'induction caractérisée par un pseudo-palier, décroît au cours de l'irradiation jusqu'à une valeur minimum supérieure à la moitié de la pression initiale, puis croît lentement (cf Fig.III,1).

a) Période d'induction

Les durées des périodes d'induction que nous avons observées sur plusieurs échantillons de cyclohexane de même origine étaient approximativement proportionnelles au débit de dose; par ailleurs, la durée de cette période n'est pas toujours reproductible entre des cyclohexanes d'origines différentes.

b) Période de décroissance de la pression

Des dosages de NO par spectrophotométrie ont montré qu'il était consommé au cours de cette période et que sa consommation était totale quand la pression passait par un minimum. Cependant, la forte pression résiduelle quand tout l'oxyde azotique est consommé indique qu'il s'est produit un dégagement gazeux important durant cette période.

Le rendement d'hydrogène observé en présence de NO est égal à $4,2 \pm 0,2$ d'après des mesures en chromatographie gazeuse (en l'absence de NO, nous obtenions $G_{H_2} = 5,3 \pm 0,3$ en accord avec de nombreux auteurs⁽⁹⁶⁾⁽⁹⁷⁾⁽⁹⁸⁾)

D'autre part, des analyses par spectrométrie de masse ont mis en évidence un important dégagement d'azote (cf Fig.III,2) ainsi que la formation probable de N_2O et de vapeur d'eau pendant la consommation de NO. Les résultats concernant l'azote sont entachés d'erreur, comme le montrent la dispersion des points et la quantité notable d'azote initialement présente(*). La diminution de la pression relative de NO sur la Figure III,2 présente la même allure que la diminution de la pression totale (partie 1' de la Figure III,1). L'accroissement de la pression relative en azote correspond à la formation d'environ une molécule d'azote pour 5 molécules de NO disparues.

Nous avons étudié systématiquement l'évolution de la pression gazeuse en fonction du débit de dose; les résultats sont reportés sur le Tableau III,3 et la Figure III,3. La vitesse globale de consommation de NO, calculée d'après le temps nécessaire pour que la pression atteigne son minimum, est proportionnelle au débit de dose jusqu'à une certaine valeur de celui-ci (cf Fig.III,3).

(*) Il est possible qu'une faible partie des ions de masse 28 détectés résulte de CO formé au cours du prélèvement des échantillons gazeux par scellement.

Nombre de molécules gazeuses par cm³ de liquide irradié

Variation de la quantité totale de gaz au-dessus de cyclohexane liquide irradié en présence de NO (débit de dose: 6,910¹³ eV/cm².s.)

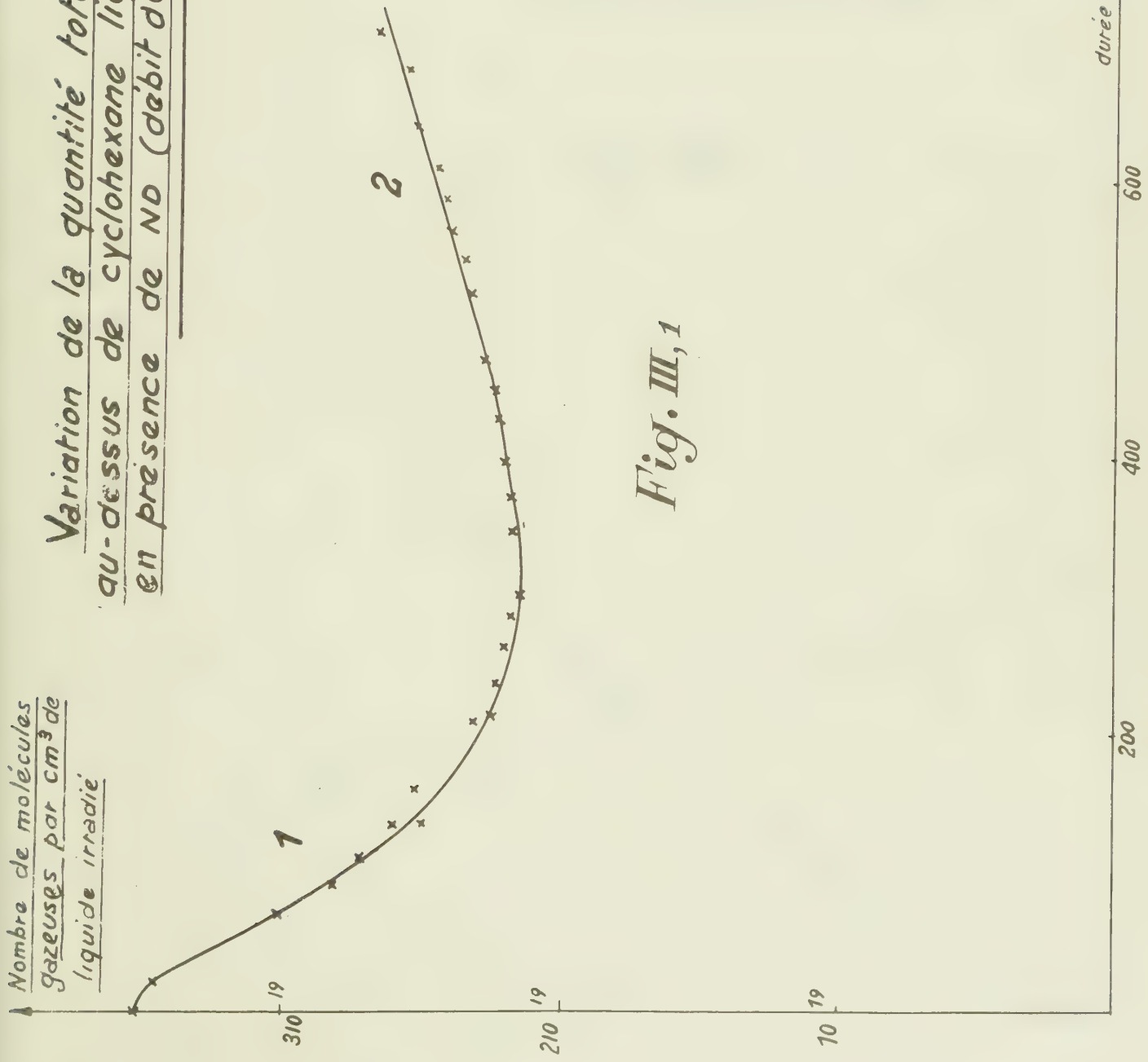


Fig. III, 1

Pressions relatives par
rapport à la tension de
vapeur du cyclohexane

Mesures par spectrométrie de masse
des pressions relatives de NO et de N₂
au cours de l'irradiation de cyclohexane
en présence de NO. (débit de dose :
 $6,2410^{13}$ eV/cm³ s)

Fig. III, 2

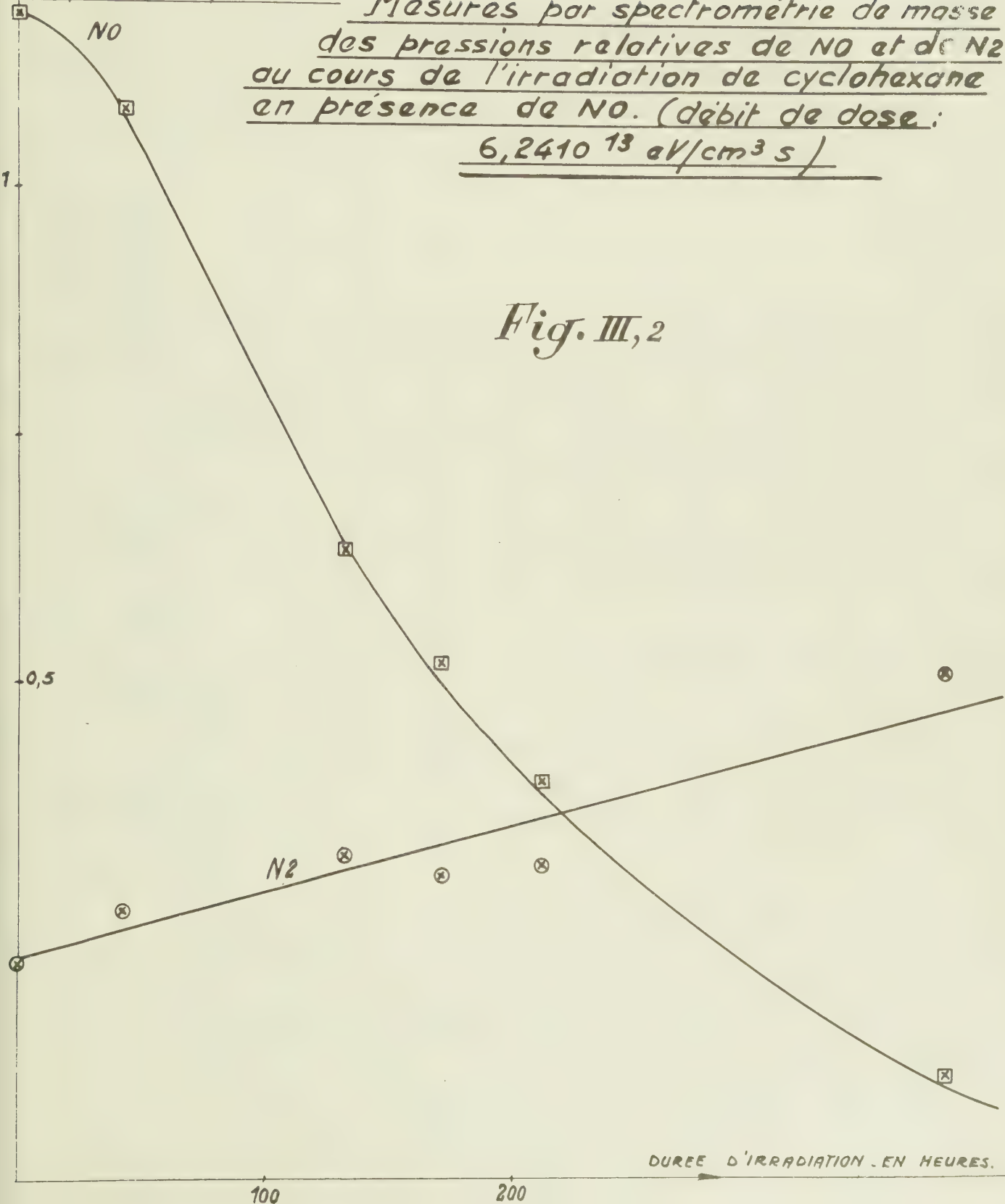


TABLEAU III,3

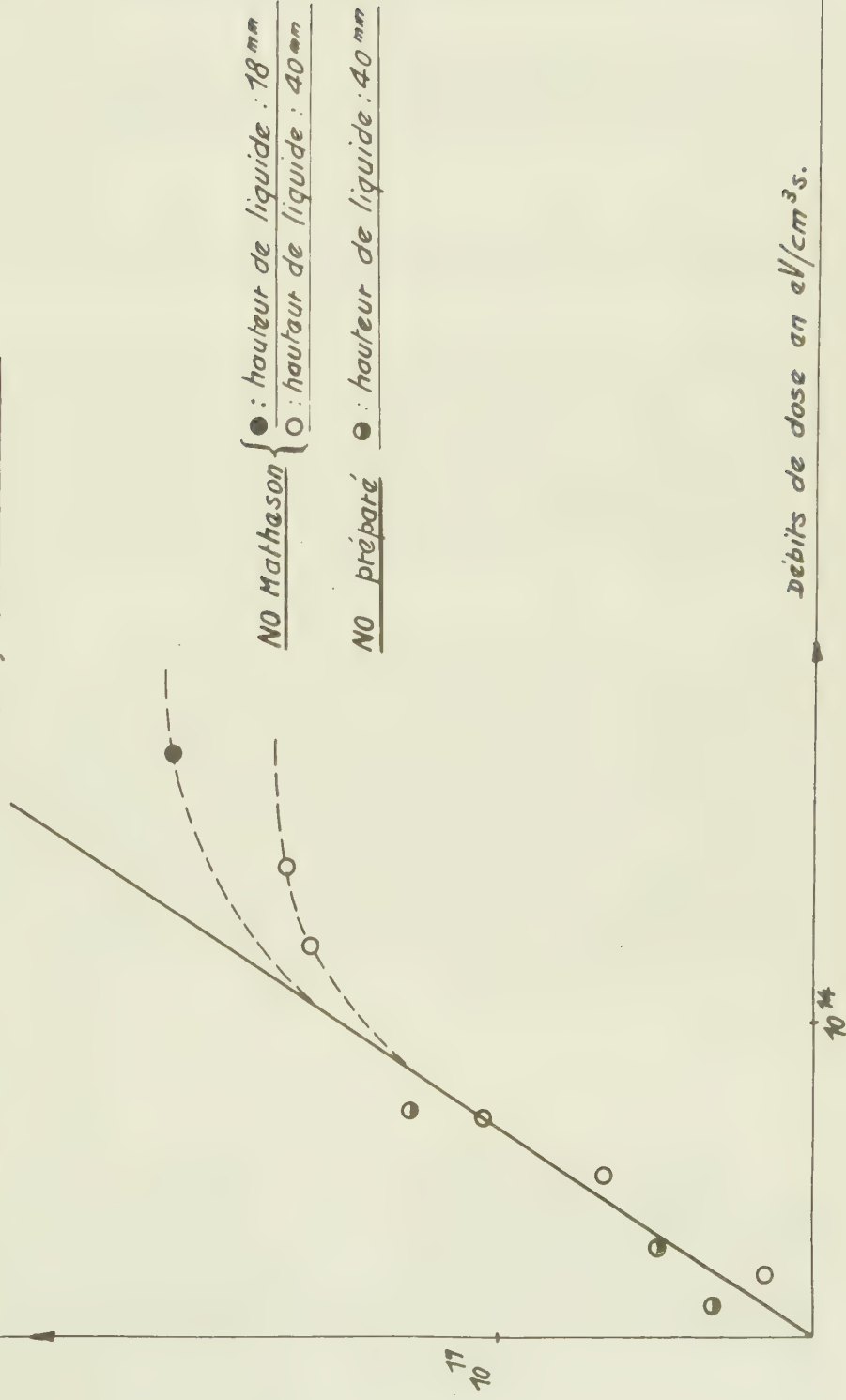
	Hauteur du liquide 40 mm									Hauteur 18 mm
Débits de dose en $\text{eV/cm}^3 \cdot \text{s}$ ($\times 10^{13}$)	0,99	7,15	15,5	2,86	2,00	5,12	6,9	12,2	14,7	18,3
Origine des produits A: $\begin{cases} \text{C}_6\text{H}_{12} \text{ purifié} \\ \text{NO préparé} \end{cases}$ B: $\begin{cases} \text{C}_6\text{H}_{12} \text{ Merck} \\ \text{NO préparé} \end{cases}$ C: $\begin{cases} \text{C}_6\text{H}_{12} \text{ Merck} \\ \text{NO Matheson} \end{cases}$	A	A	A	B	C	C	C	C	C	C
Pression initiale de NO en mm Hg	208	153	177	161	69	165	107	156	158	173
Concentration correspondante de NO dissous (*) ($\times 10^{-3} \text{ M}$)	5,1	3,8	4,4	4,0	1,75	4,1	2,7	3,9	3,9	4,3
Vitesse manométrique de disparition des gaz en molécules/cm ³ .h. ($\times 10^{17}$)	0,341	0,585	1,21	0,356	0,231	0,418	0,845	1,17	1,24	1,5
Vitesse globale de consommation de NO (d'après la position du minimum manométrique) en molécules/cm ³ .h. ($\times 10^{17}$)	0,318	1,275		0,49	0,158	0,668	1,045	1,59	1,665	2,03
Vitesse manométrique du dégagement gazeux après consommation totale de NO en molécules/cm ³ .h. ($\times 10^{16}$)	0,183	1,1		0,567	0,525	0,84	1,35	2,24	2,1	2,6

(*) D'après D.S.CIKLIS & G.M.SVELTOVA, J.Chim.Phys.U.R.S.S. (1959) 32, 1476

variation de la vitesse de consommation de N_2
en fonction du débit de dose.

Vitesse globale de consommation de NO
(d'après la position du
minimum manométrique)
en molécules/cm³.s.

Fig. III 3

$$G(-No) \text{ global} = 42 \pm 7$$


On en déduit le rendement radiochimique :

$$G(-NO) = 42 \pm 7$$

Soulignons immédiatement la valeur particulièrement grande de $G(-NO)$ par rapport au rendement radicalaire total du cyclohexane⁽¹²⁰⁾⁽¹²¹⁾.

De même, la vitesse de diminution de pression (représentée par la pente de la partie 1 de la figure III,1) est proportionnelle au débit de dose et l'on peut définir un rendement :

$$G_1 = G(-NO) - G_{\text{gaz}}$$

où G_{gaz} représente le rendement du dégagement gazeux en présence de NO. Nous verrons ultérieurement quelle est la signification réelle de G_1 et de G_{gaz} .

La figure III,3 montre qu'à partir d'une certaine valeur du débit de dose, la vitesse globale de consommation de NO tend à devenir constante. Ceci se produit pour des débits de dose d'autant plus grands qu'on diminue la hauteur de liquide irradié. Nous avons attribué cet effet au contrôle de la réaction par la diffusion quand la vitesse de consommation de NO devient supérieure à sa vitesse de passage dans le liquide. Un effet analogue a été observé par Mme M. DURUP⁽⁴⁾ dans l'étude de la peroxydation en chaîne du cumène, pour des vitesses de consommation d'oxygène du même ordre de grandeur.

Enfin, nous avons effectué une autre série d'analyses par chromatographie gazeuse, dont les résultats sont reportés sur le Tableau III,4 et sur la Figure III,4, afin d'établir un bilan quantitatif de tous les produits gazeux formés au cours de la consommation de NO. Ces analyses étaient effectuées sur des échantillons différents irradiés sous le même débit de dose et la pression totale était suivie simultanément sur chaque échantillon. Les résultats concernant NO et N₂, dont la consommation et la formation respectives sont soumises à la même période d'induction que la variation de la pression totale, ont été portés en fonction de la dose corrigée, diminuée de la dose correspondant à la période d'induction. Les rendements de disparition de NO et ceux de formation de N₂ et de N₂O, obtenus au cours de la période de décroissance linéaire de la pression, sont :

$$G(-NO) = 36 \pm 8$$

$$G(N_2) = 7,5 \pm 1,5$$

$$G(N_2O) \approx 0,13$$

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par spectrométrie de masse

$$\left(\frac{G(-NO)}{G(N_2)} = 4,8 \right) \text{ et avec la valeur de } G(-NO) \text{ obtenue par manométrie. Certains}$$

produits n'ont pas été détectés au cours des analyses; ils restaient probablement adsorbés irréversiblement sur la colonne de chromatographie. Le rendement correspondant à la quantité de gaz non identifié formée - déterminée en retranchant de la quantité totale de gaz à la fin de l'irradiation les quantités de NO, N₂O, N₂ et H₂ mesurées - est de l'ordre de 7 dans la période stationnaire et croît quand la quantité de NO diminue. Nous verrons plus loin quelle peut être la nature de ce gaz.

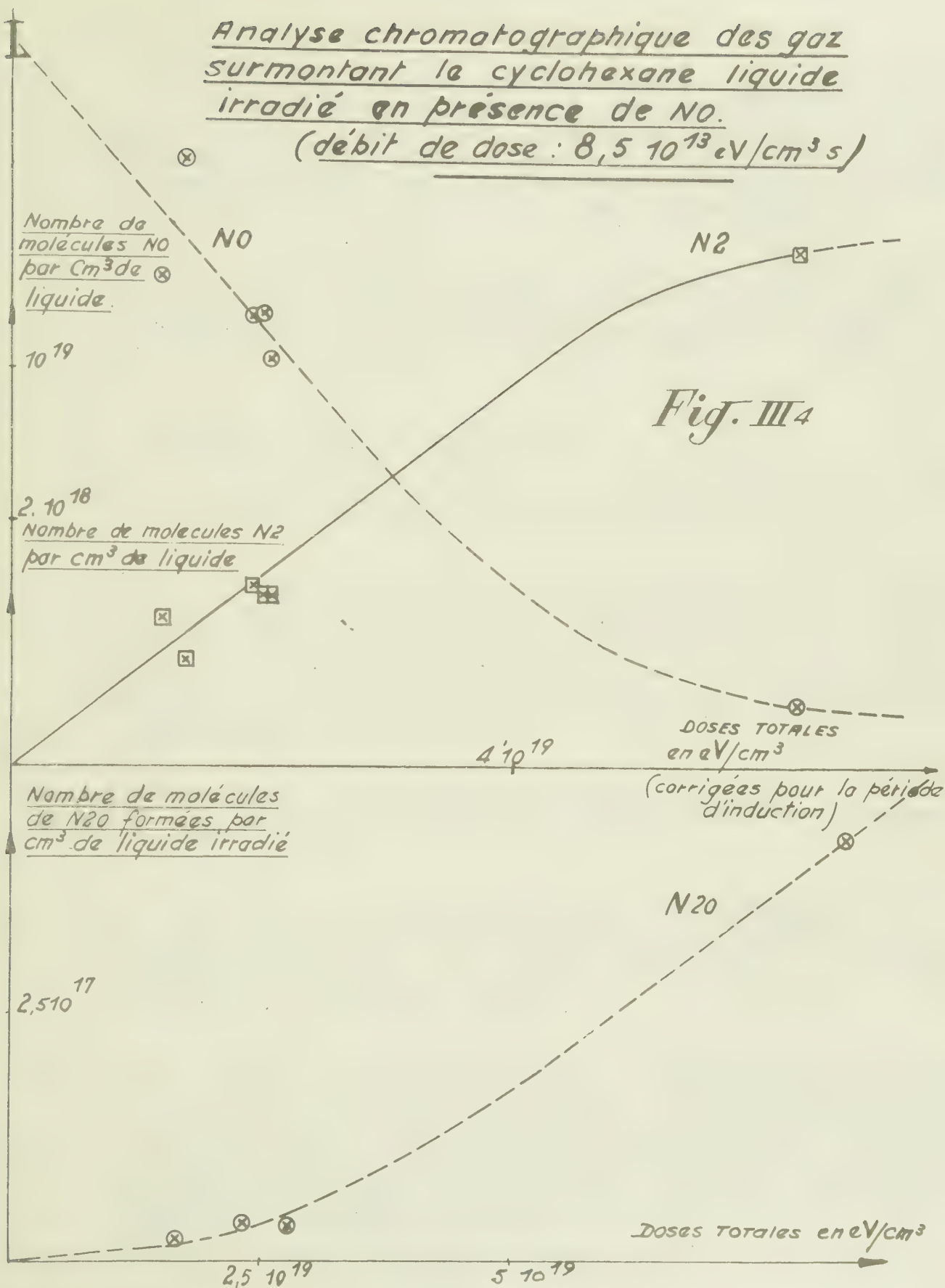
TABLEAU III,4

Dose totale en eV/cm ³	1,9 .10 ¹⁹	1,65.10 ¹⁹	2,78.10 ¹⁹	2,65.10 ¹⁹	2,32.10 ¹⁹	8,39.10 ¹⁹
Dose totale corrigée pour la période d'induction	1,17.10 ¹⁹	1,37.10 ¹⁹	1,9 .10 ¹⁹	1,98.10 ¹⁹	2,04.10 ¹⁹	6,28.10 ¹⁹
Nombre de molécules de N ₂ O formées par cm ³		1,91.10 ¹⁶	3,44.10 ¹⁶		3,6. 10 ¹⁶	4,26.10 ¹⁷
Nombre de molécules de N ₂ formées par cm ³	1,19.10 ¹⁸	1,083.10 ¹⁸	1,44.10 ¹⁸	1,36.10 ¹⁸	1,355.10 ¹⁸	4,18.10 ¹⁸
Nombre de molécules de NO consommées par cm ³	5,46.10 ¹⁸	3,25.10 ¹⁸	7,24.10 ¹⁸	6,56.10 ¹⁸	7,98.10 ¹⁸	1,70.10 ¹⁹
Nombre de molécules de nitrate de cyclohexyle (1) formées par cm ³	2,91.10 ¹⁷	2,0.10 ¹⁷	3,09.10 ¹⁷	3,64.10 ¹⁷	2,62.10 ¹⁷	8,37.10 ¹⁷
Nombre de molécules de cyclohexanone (1) formées par cm ³	1,98.10 ¹⁷	7,92.10 ¹⁶	1,19.10 ¹⁷	1,58.10 ¹⁷	9,88.10 ¹⁶	4,95.10 ¹⁷
Nombre de molécules gazeuses non iden- tifiées formées par cm ³	7,6.10 ¹⁷		6,0.10 ¹⁷	8,80.10 ¹⁷	1,68.10 ¹⁸	6,28.10 ¹⁸

Pour tous les échantillons, $\left\{ \begin{array}{l} J \text{ est compris entre } 3,24 \text{ et } 8,73.10^{13} \text{ eV/cm}^3 \text{ s} \\ [NO] \text{ " " " } 1,9 \text{ et } 2,35.10^{-3} \text{ mole/l} \end{array} \right.$

(1) D'après les coefficients d'extinction molaires du nitrate de cyclohexyle et de la cyclohexanone déterminés respectivement par CARRINGTON⁽¹³⁰⁾ et CROSS & ROLFE⁽¹²⁶⁾

Analyse chromatographique des gaz
surmontant le cyclohexane liquide
irradié en présence de NO.
 (débit de dose : $8,5 \cdot 10^{13} \text{ eV/cm}^3 \text{ s}$)



c) Dégagement gazeux après consommation de NO

L'accroissement de pression qui a lieu après consommation totale de NO se produit avec la même vitesse que l'accroissement de la fraction des gaz présents non-condensable dans l'air liquide. De plus, la vitesse de ce dégagement gazeux (représentée par la pente de la partie (2) de la Figure III,1) est proportionnelle au débit de dose et le rendement correspondant est :

$$G_2 = 4,5 \pm 0,6$$

La valeur de ce rendement (dans la limite de précision de nos mesures) est en accord avec celles obtenues par plusieurs auteurs⁽⁹⁶⁾⁽⁹⁷⁾ pour le rendement d'hydrogène du cyclohexane aux mêmes doses: nous pensons par conséquent que l'accroissement de pression observé est dû à un dégagement d'hydrogène.

2) Produits formés dans la phase liquide

Nous avons suivi l'absorption des solutions irradiées, dans l'ultra-violet et dans l'infra-rouge, en fonction de la dose absorbée.

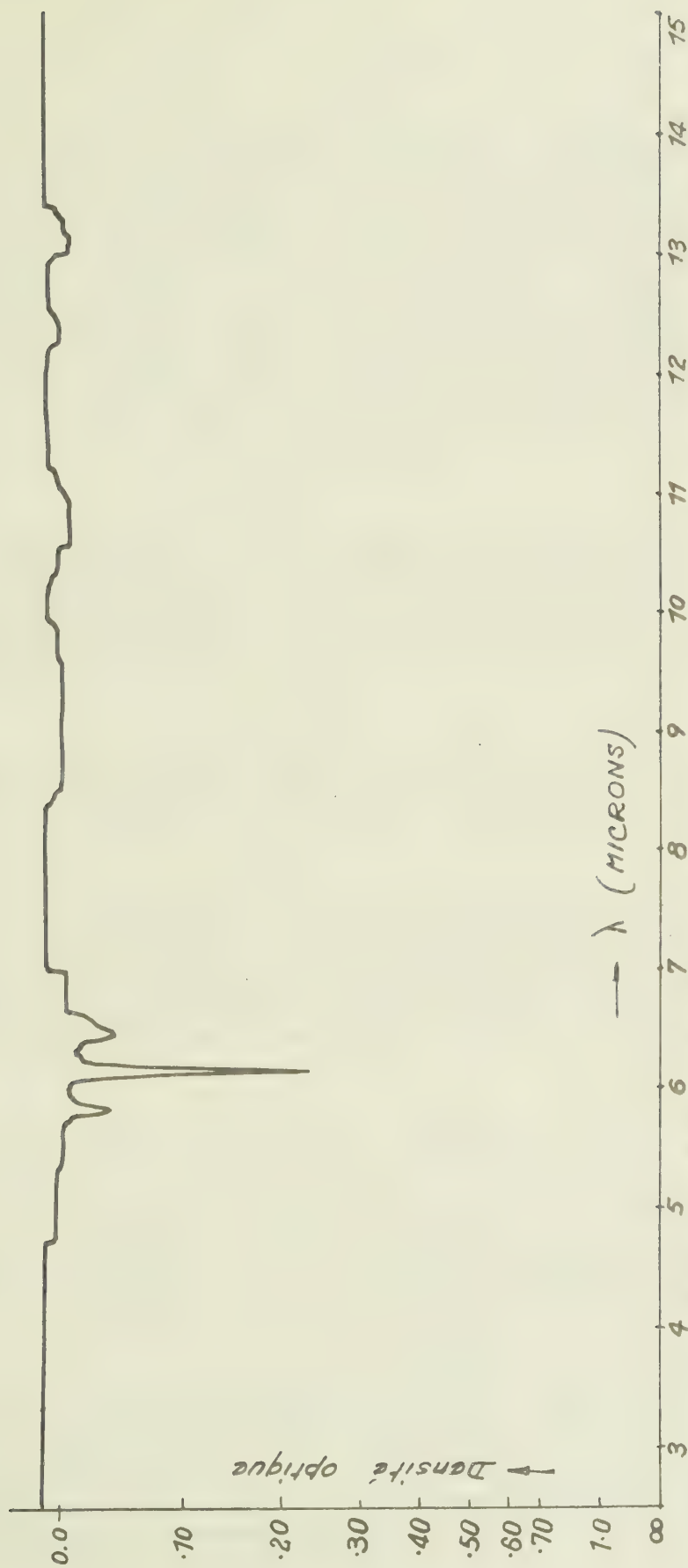
L'absorption dans l'U.V. augmente rapidement au cours de l'irradiation et s'étend progressivement vers le domaine visible tandis que le liquide se colore en jaune. Mais les spectres ne présentent aucune structure bien définie quand les doses sont inférieures à la dose correspondant à la consommation totale de NO. Cependant, sur plusieurs échantillons irradiés jusqu'à cette dose, nous avons observé un maximum peu accentué vers 310 m μ , qui peut être comparé au maximum observé sur le spectre de la N-nitrosocyclohexylhydroxylamine par MÜLLER & METZGER⁽¹²⁴⁾.

Les spectres d'absorption I.R. des solutions dégazées présentent une complexité croissante au cours de l'irradiation.

Les spectres différentiels, par rapport au cyclohexane non irradié, des échantillons ayant reçu une dose inférieure à celle correspondant à la consommation totale de NO - et pour lesquels nous avons effectué une analyse quantitative des gaz surmontant le liquide - présentent trois bandes d'absorption à 5,83, 6,15 et 6,45 μ (cf Fig.III,5).

La première, de faible intensité, à $5,83 \pm 0,05 \mu$ est caractéristique d'un groupement $C=O$ et peut être attribuée à une cétone, un acide carboxylique ou un amide⁽¹²⁵⁾. Comme nous n'avons observé aucune bande caractéristique de liaisons $O-H$ et $N-H$, nous avons attribué cette bande à la cyclohexanone qui absorbe à la même longueur d'onde⁽¹²⁵⁾. La densité optique correspondante est approximativement proportionnelle à la dose et, d'après le coefficient d'extinction molaire déterminé par CROSS & ROLFE⁽¹²⁶⁾, on peut évaluer le rendement à :

$$G(\text{cyclohexanone}) \approx 0,8$$



Spectre I.R différentiel de cyclohexane irradié en présence de NO
(Dose inférieure à celle correspondant à la consommation totale
de NO)

Fig. III 5

La bande plus intense à $6,15 + 0,03 \mu$ peut être attribuée à des nitrates⁽¹²⁷⁾ ou à des nitrites d'alkyle⁽¹²⁸⁾. Nous avons vérifié par des tests chimiques (coloration bleue avec la diphenylamine en solution sulfurique⁽¹²⁹⁾) que de tels composés étaient présents dans les solutions irradiées. Cette bande d'absorption était également observée par DONARUMA & CARMODY⁽⁷⁹⁾ dans l'étude de la réaction thermique entre le nitrosocyclohexane et NO. Comme eux, nous l'attribuons principalement au nitrate de cyclohexyle, car les nitrites présentent deux maxima d'absorption, correspondant à deux formes isomères, suffisamment séparées dans le cas du nitrite de cyclohexyle⁽¹²⁸⁾ pour être distingués dans nos spectres. La densité optique à $6,15 \mu$ est également proportionnelle à la dose et, d'après le coefficient d'extinction molaire déterminé par CARRINGTON⁽¹³⁰⁾, on obtient

$$G \text{ (nitrate de cyclohexyle)} \approx 1,7$$

La dernière bande à $6,45 \mu$ peut être attribuée à la présence de composés nitrés tels que le nitrocyclohexane⁽¹²⁷⁾. Cette bande présente un élargissement notable vers les grandes longueurs d'onde (jusqu'à $6,65 \mu$) qui est caractéristique d'un groupement NO_2 conjugué à une liaison $\text{C}=\text{C}$ ⁽¹²⁷⁾ et peut être attribué au 1-nitrocyclohexène, pour lequel l'absorption du groupement nitré se situe à $6,61 \mu$ ⁽¹²⁷⁾.

Notons que le monomère du nitrosocyclohexane présente une bande d'absorption à $6,42 \mu$ ⁽¹³¹⁾; nous verrons cependant dans la discussion que la concentration stationnaire de ce composé est trop faible pour être observée.

Sur d'autres échantillons irradiés au-delà de la consommation totale de NO, nous avons observé de nouvelles bandes d'absorption, en particulier à $8,38$, $8,94$ et $10,32 \mu$, avec une précision de l'ordre de $0,05 \mu$ sur les longueurs d'onde (cf Fig. III, 6). La bande située à $8,38 \mu$ peut être attribuée au dimère du nitrosocyclohexane d'après l'étude de MÜLLER ET METZGER sur ce composé^(73a), mais les deux autres bandes n'ont pas pu être identifiées.

C. Effet prolongé après arrêt de l'irradiation

Un effet prolongé a été observé quand on arrête l'irradiation au cours de la période de décroissance linéaire de la pression. Cet effet a été suivi par manométrie et par des analyses par spectrométrie de masse de petits échantillons gazeux prélevés après l'irradiation (cf Fig. III, 7 et III, 8).

Les études manométriques montrent nettement que la vitesse de diminution de pression (c'est-à-dire la pente des courbes de la Fig. III, 7) décroît après arrêt de l'irradiation; d'autre part, les analyses de gaz montrent que la vitesse de formation de N_2 n'est pas modifiée initialement par l'arrêt de l'irradiation tandis que la vitesse de co, consommation de NO diminue immédiatement. La quantité de N_2O déterminée dans ces analyses est stationnaire après arrêt de l'irradiation.

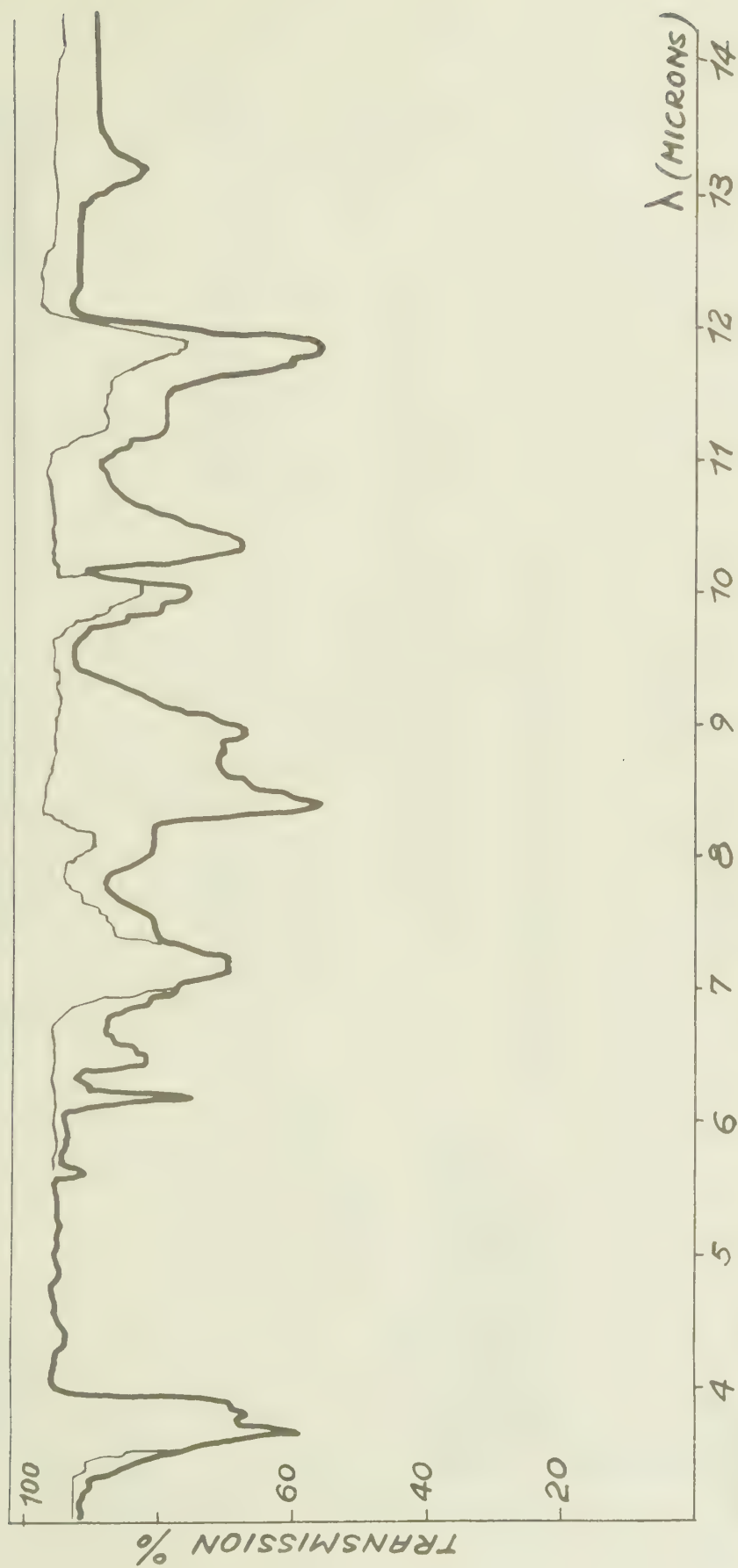


Fig. III,6

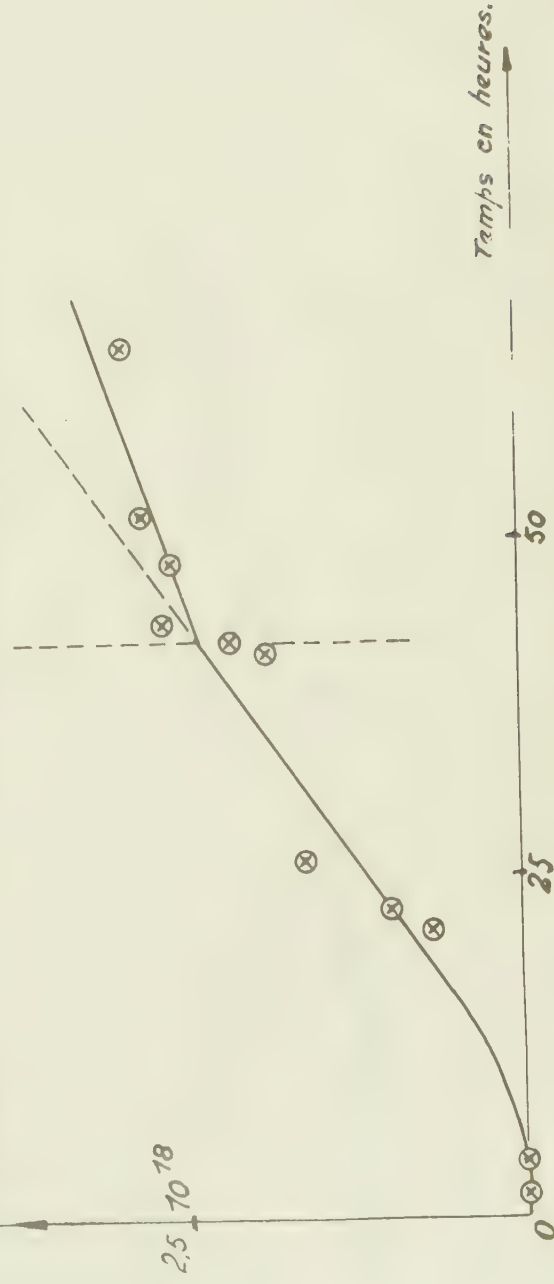
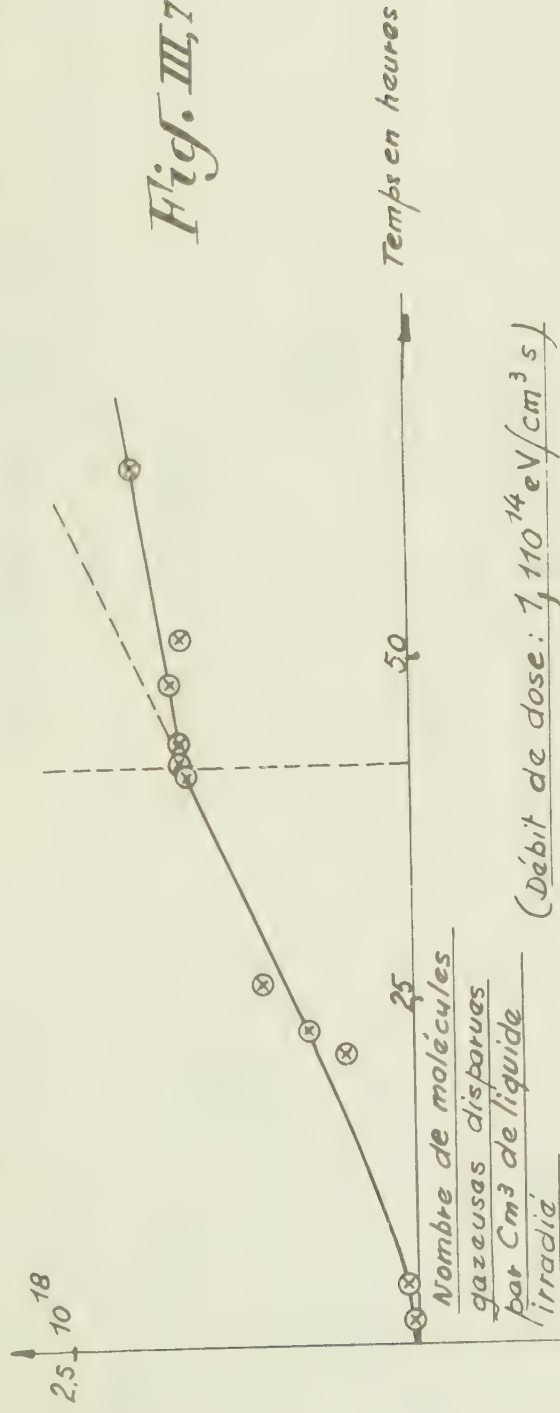
Spectre I-R. de cyclohexane irradié en présence
de N₂ (No entièrement consommé)

— référence

— cyclohexane irradié

Etude manométrique de l'effet prolongé
après arrêt de l'irradiation.
cyclohexane + NQ
(Débit de dose: $80 \text{ eV/cm}^2 \text{ s}$.)

Nombre de molécules
gazeuses disparues
par cm^3 de liquide
irradié



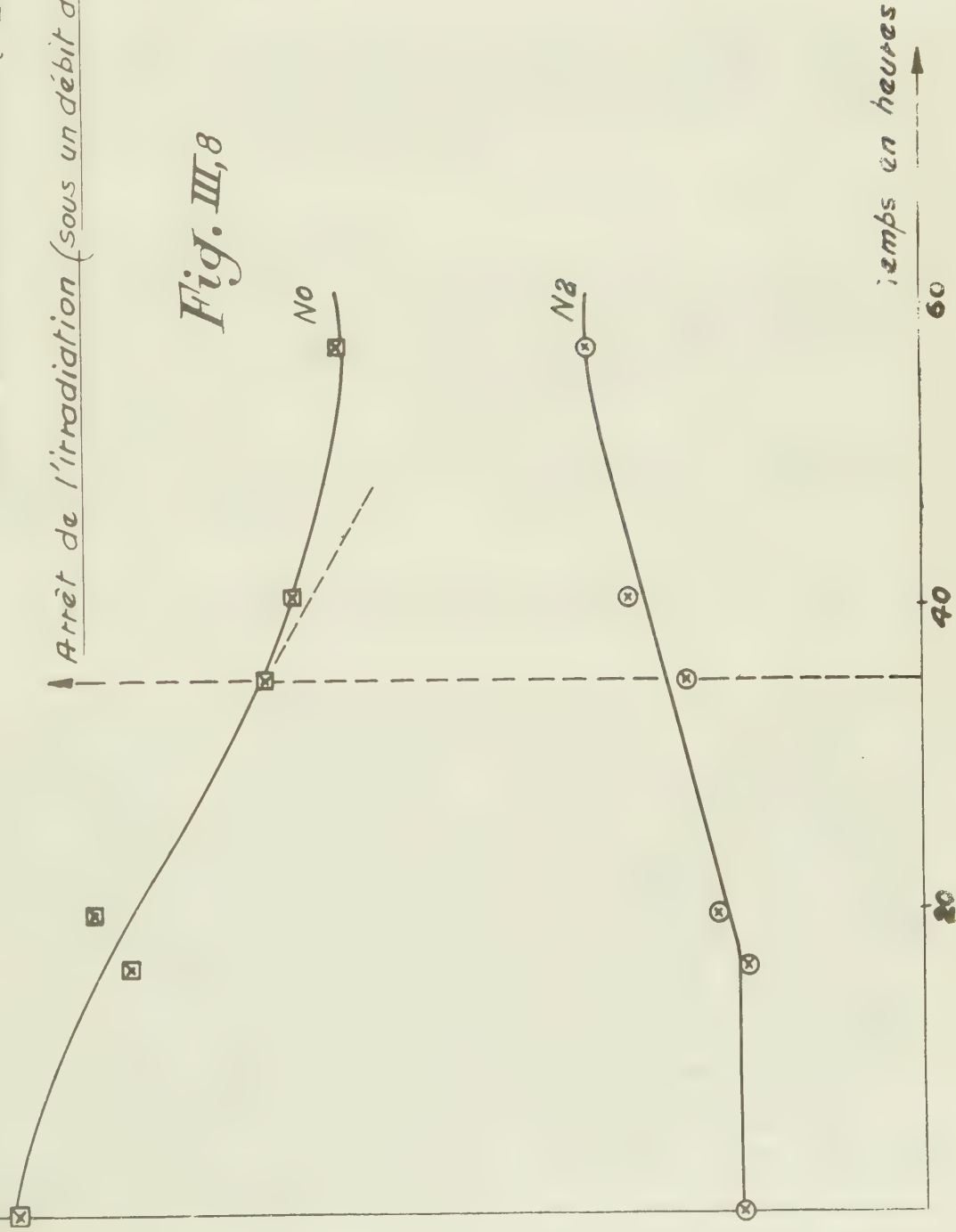
Pressions relatives par rapport
à la pression de vapeur du
cyclohexane. (voir échelles des
valeurs ci-jointes)

Mesure par spectrométrie de masse
des pressions relatives de NO et de N₂
après irradiation de cyclohexane
en présence de NO.

Echelles des ordonnées { NO 1cm ↔ 0,05
N₂ 1cm ↔ 0,02

Arrêt de l'irradiation (sous un débit de dose de $1,110^{14}$
eV/cm³s.

Fig. III, 8



Un effet prolongé a également été observé sur l'absorption dans l'U.V. du liquide. La densité optique à une longueur d'onde donnée continue à croître après arrêt de l'irradiation, mais avec une vitesse notablement moindre.

D. Discussion - Schéma cinétique

D'après ce qui a été dit dans le Chapitre I, nous pouvons négliger ici les réactions entre NO et les produits primaires de la radiolyse (ions, électrons libres et molécules excitées) et considérer uniquement les réactions entre NO et les principaux radicaux formés, c'est-à-dire $H^\bullet$ et $C_6H_{11}^\bullet$ apparaissant avec le même rendement qu'en absence de NO.

1) Réaction de NO avec les atomes H

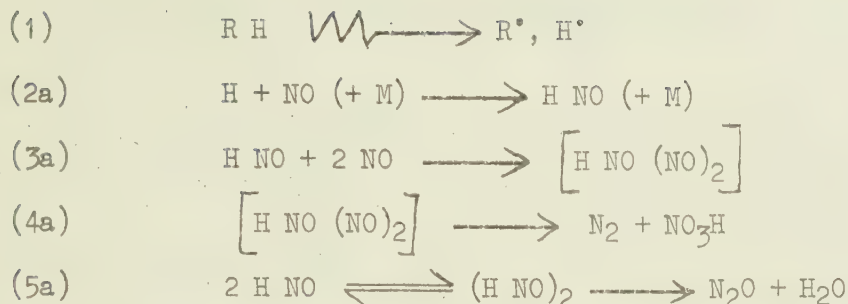
La diminution du rendement d'hydrogène que nous avons observée en présence de NO représente le rendement d'atomes thermiques formés dans la radiolyse du cyclohexane; c'est ce qu'indique la formation équivalente de produits azotés, tels que N_2O , issus des réactions ultérieures de H NO.

$$G_{H \text{ thermique}} = - \Delta G (H_2) = 1,1 \pm 0,5$$

Cette valeur de $G_{H \text{ thermique}}$ est en accord avec la détermination effectuée par CHER et coll.⁽¹¹¹⁾ et confirme la valeur faible de ce rendement évaluée par différents auteurs.⁽¹⁰⁴⁾⁽¹⁰⁶⁾⁽¹¹²⁾⁽¹¹³⁾

Examinons les produits résultant de l'interception de ces atomes H.

Les petites quantités de N_2O et de vapeur d'eau, dont nous avons observé la formation dans la phase gazeuse, peuvent être attribuées, comme l'indiquent les travaux de plusieurs auteurs⁽¹³²⁾⁽¹³³⁾⁽¹³⁴⁾, à la décomposition d'un dimère transitoire $(HNO)_2$. Cependant le rendement de N_2O dans la période de décroissance linéaire de la pression ($G_{N_2O} \approx 0,13$) est nettement inférieur à la moitié du rendement en H thermiques donné plus haut. De plus, ce rendement croît rapidement quand la quantité de NO décroît au-dessous d'une certaine valeur (cf Fig.III,4). Ces résultats indiquent que la formation de N_2O à partir du produit primaire HNO est probablement en compétition avec une autre réaction de HNO à laquelle NO participe. Cette hypothèse est corroborée par une étude récente de STRAUSS & GUNNING⁽¹³⁴⁾ sur les réactions des atomes H avec NO, en phase gazeuse à 25° C. Ces auteurs observaient la formation simultanée d'azote et de N_2O . L'ordre par rapport à HNO de la réaction génératrice de N_2O était supérieur à l'ordre de la réaction produisant N_2 et l'ordre par rapport à NO de cette dernière réaction était égal ou supérieur à 1. De plus, les valeurs obtenues pour les rendements de N_2 et de N_2O indiquaient que ces réactions n'étaient pas des réactions en chaîne. Nous adopterons le même schéma cinétique que ces auteurs pour interpréter nos résultats :



La réaction (2a) sera du deuxième ordre en phase liquide. Les réactions (3a) et (4a) ont été proposées par STRAUSS & GUNNING par analogie avec les réactions souvent invoquées entre les composés R NO et NO⁽⁷⁷⁾. La réaction (3a), d'après l'étude cinétique de ces auteurs, doit être écrite sous la forme de deux étapes bimoléculaires consécutives, mais nous conserverons cette écriture afin de simplifier le schéma. La réaction (4a) est considérée comme l'étape la plus lente contrôlant la vitesse de l'ensemble⁽¹³⁴⁾.

Examinons dans quelle mesure ce schéma permet de rendre compte de l'évolution de la quantité de N₂O que nous avons observée. Si l'on applique l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire aux entités intermédiaires H[•] et H NO (en accord avec la faible durée de vie observée pour H NO dans des expériences de photolyse par éclair⁽⁶⁴⁾), on obtient

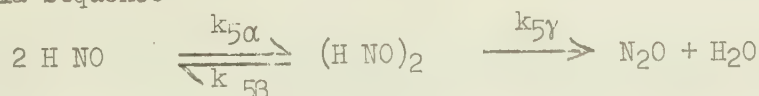
$$(I) \quad \frac{d[\text{H NO}]}{dt} = \phi_{\text{H}} J - k_{5a} [\text{H NO}]^2 - k_{3a} [\text{H NO}] [\text{NO}]^2 = 0$$

où $\phi_{\text{H}} J$ représente la vitesse de formation des atomes H thermiques sous un débit de dose J (*). La racine positive de l'équation (I) est:

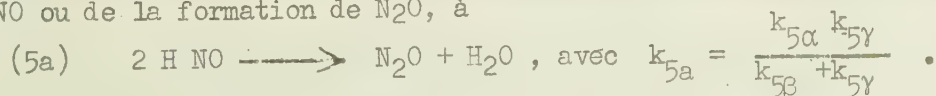
$$(II) \quad [\text{H NO}] = \frac{[(k_{3a})^2 [\text{NO}]^4 + 4 k_{5a} \phi_{\text{H}} J]^{1/2} - k_{3a} [\text{NO}]^2}{2 k_{5a}}$$

$$\text{Or } \frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = \frac{k_{5a}}{2} [\text{H NO}]^2, \text{ soit, en remplaçant } [\text{H NO}] \text{ par sa valeur,}$$

(*) Un calcul élémentaire montre que, sous réserve de l'état stationnaire de (H NO)₂, la séquence



est équivalente au point de vue cinétique, qu'il s'agisse de la disparition de H NO ou de la formation de N₂O, à



$$(III) \quad \frac{d[N_2O]}{dt} = \frac{\phi_H J}{2} + \frac{(k_{3a})^2 [NO]^4}{4k_{5a}} \left[1 - \left(1 + \frac{4\phi_H J k_{5a}}{(k_{3a})^2 [NO]^4} \right)^{1/2} \right]$$

Dans le cas limite où $[NO]$ est petit, l'expression (III) devient

$$(IV) \quad \frac{d[N_2O]}{dt} \approx \frac{1}{2} \phi_H J - \frac{k_{3a} [NO]^2}{2\sqrt{k_{5a}}} (\phi_H J)^{1/2}$$

Si l'on écrit $\frac{d[N_2O]}{dt}$ sous forme de rendement radiochimique, on obtient

$$(V) \quad G(N_2O) \approx \frac{1}{2} G(H) - G(H) \frac{k_{3a} [NO]^2}{2\sqrt{k_{5a}} (\phi_H J)^{1/2}}$$

D'après l'expression (V), $G(N_2O) \longrightarrow \frac{G(H)}{2}$ pour $[NO]$ petit. Or la pente maximum de la variation de la quantité de N_2O en fonction de la dose (cf Fig. III, 4) conduit à

$$G(N_2O)_{\max} \approx 0,7$$

soit $2 G(N_2O)_{\max} \approx 1,4$, en accord satisfaisant avec le rendement en H thermiques que nous avons déterminé plus haut : $G(H \text{ thermique}) = 1,1 \pm 0,5$.

La vitesse de disparition de NO résultant de l'interception des atomes H est égale à :

$$-\left(\frac{d[NO]}{dt}\right)_H = 2 \frac{d[N_2O]}{dt} + 3 \left(\frac{d[N_2]}{dt}\right)_H$$

où $\left(\frac{d[N_2]}{dt}\right)_H$ représente la vitesse de formation d'azote issu de la capture des atomes H (la majeure partie de l'azote formé au cours de la radiolyse résulte, comme nous le verrons plus loin, de l'interception des radicaux cyclohexyle); sachant que

$$\left(\frac{d[N_2]}{dt}\right)_H = \frac{d[H]}{dt} - 2 \frac{d[N_2O]}{dt}, \text{ on obtient}$$

$$\left(-\frac{d[NO]}{dt}\right)_H = 3 \frac{d[H]}{dt} - 4 \frac{d[N_2O]}{dt}$$

ce qui conduit, dans la période de décroissance linéaire de la pression (et sous un débit de dose de $8,5 \cdot 10^{13} \text{ eV/cm}^3 \text{ s}$), au rendement radiochimique

$$G(-NO)_H = 2,8$$

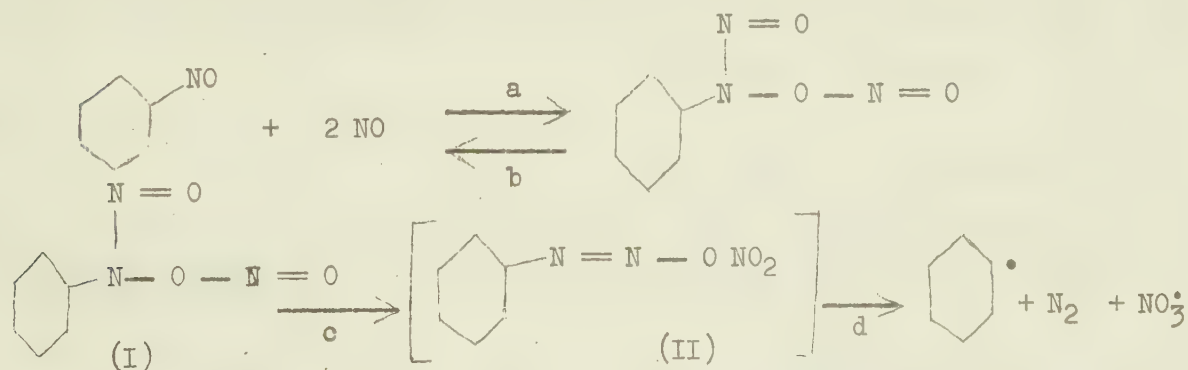
Cette valeur est nettement inférieure au rendement de disparition de NO observé sous le même débit de dose ($G(-NO) = 36 \pm 8$): les réactions de NO avec les atomes H ne conduisent qu'à une très faible partie de la consommation totale de NO.

2) Réaction de NO avec les radicaux cyclohexyle

Le rendement élevé de disparition de NO obtenu implique que des réactions secondaires se produisent entre NO et le produit de l'interception de ces radicaux $C_6H_{11}NO$. De plus, la formation de nitrate et de produits nitrés ainsi que le dégagement d'azote observés s'inscrivent en faveur du schéma invoqué par plusieurs auteurs⁽⁷⁷⁾⁽⁷⁹⁾ pour rendre compte des réactions secondaires qu'ils obtenaient entre NO et divers composés nitrosés. Comme nous l'avons vu au Chap. I, ces auteurs ont proposé la formation de complexes de formule globale $[RNO(NO)_2]$ entre RNO et deux molécules de NO, lesquels se décomposeraient, après isomérisation sous une forme nitrate de diazonium instable, avec production de N_2 et de radicaux $R\cdot$ et $NO_2\cdot$.

Nous avons donc⁽¹³⁵⁾ interprété nos premiers résultats à l'aide de ce schéma. La période d'induction observée était attribuée à l'établissement d'une concentration stationnaire des complexes $[C_6H_{11}NO(NO)_2]$ dont la décomposition était considérée comme une étape lente contrôlant la vitesse globale de la réaction⁽⁷⁹⁾.

Un schéma identique a été proposé dans une étude effectuée simultanément à la nôtre par BURRELL⁽¹³⁶⁾, sur la cinétique de disparition de $C_6H_{11}NO$ formé par radiolyse par impulsions de solutions de NO dans le cyclohexane. Cet auteur observait une disparition du nitrosocyclohexane du premier ordre par rapport à $C_6H_{11}NO$ et d'ordre apparent zéro par rapport à NO (pour des concentrations de NO comprises entre $2 \cdot 10^{-2}$ et $2 \cdot 10^{-3} M$), ce qu'il interprétait en écrivant la réaction entre $C_6H_{11}NO$ et NO sous la forme



où l'étape C constituerait l'étape la plus lente.

Ce schéma cinétique était également adopté par CIBOROWSKI⁽¹³⁷⁾ dans une étude plus récente sur la radiolyse du cyclohexane sous barbotage d'oxyde azotique. Les principaux résultats de ces auteurs ont été reportés sur le Tableau III, 2. La petite formation d'acide adipique observée par Caborowski était attribuée à une réaction d'oxydation ultérieure de la cyclohexanone formée. Ces deux auteurs ont admis implicitement, de même que dans notre première interprétation, une formation d'azote en chaîne, bien qu'ils n'aient effectué aucune analyse des

gaz formés. C'est pourquoi, lors de nouvelles expériences, nous nous sommes efforcés d'établir un bilan quantitatif de tous les produits gazeux, ce qui conduit au rendement en azote

$$G(N_2) = 7,5 \pm 1,5$$

La partie de ce rendement résultant de l'interception des radicaux cyclohexyle est

$$G(N_2) C_6H_{11}^{\bullet} = G(N_2) - G(N_2)_H = 7,5 - 0,8 = 6,7$$

Or cette valeur est identique au rendement en radicaux cyclohexyle:

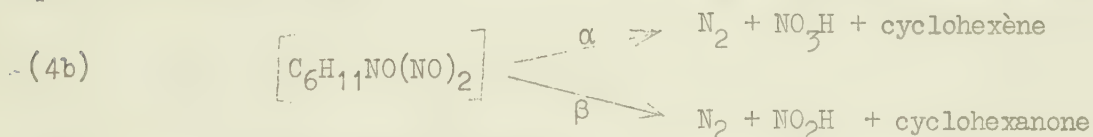
$$G(C_6H_{11}^{\bullet}) = G(R \text{ total}) - G(H \text{ thermique}) = 7,7 - 1,1 = 6,6$$

Il n'y a donc pas formation d'azote par une réaction en chaîne: la décomposition des complexes $[RNO(NO)_2]$ ne conduit pas à la restitution de radicaux libres comme cela est écrit dans l'étape (d).

Si l'absence d'une telle décomposition radicalaire en phase liquide provenait de la recombinaison des radicaux par effet "cage", on s'attendrait à obtenir

$$G(\text{nitrate}) = G C_6H_{11}^{\bullet} = 6,6$$

Or le rendement en nitrate obtenu ($G(\text{nitrate}) = 1,7$) est très inférieur à cette valeur. De plus, il faut encore expliquer le rendement élevé de disparition de NO , la formation importante de produits gazeux non identifiés et la production de cyclohexanone et de composés nitrés. Nous sommes donc amenés à envisager d'autres modes de décomposition moléculaire des complexes $[C_6H_{11}NO(NO)_2]$ tels que :



Ces processus d'élimination moléculaire sont plus favorables énergétiquement qu'une dissociation en radicaux libres et peuvent passer par des complexes activés de structures respectives

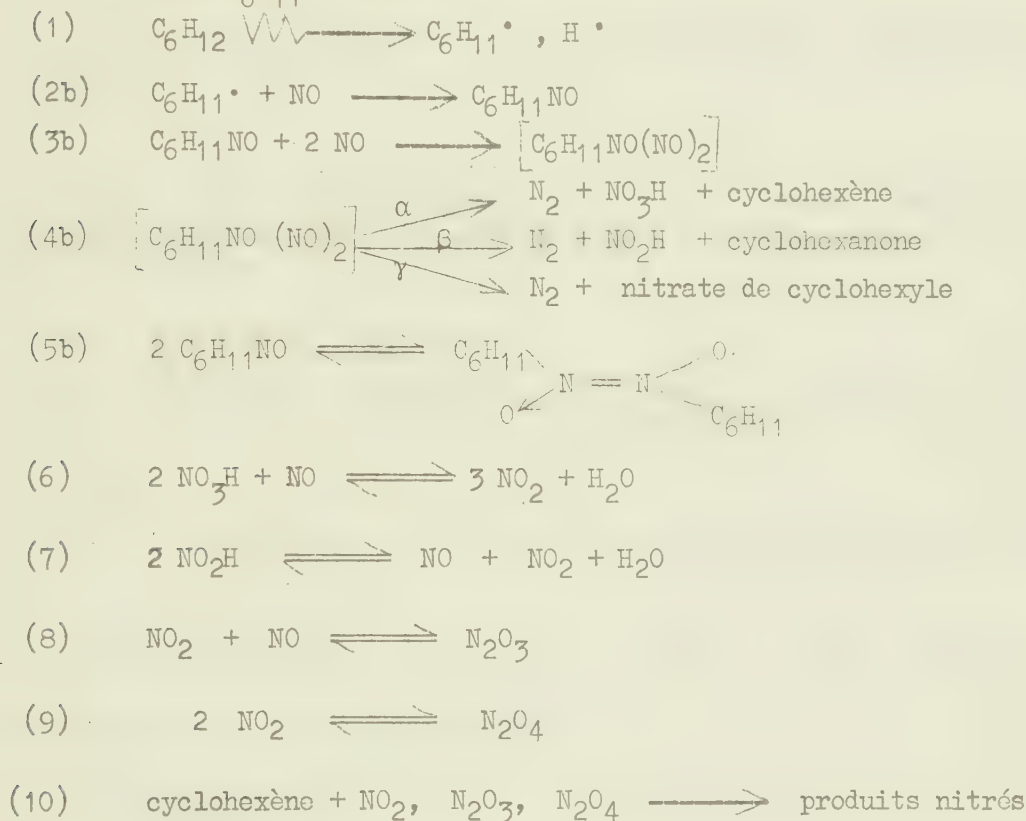


Le rendement global correspondant en NO_3H et NO_2H peut être évalué par différence:

$$\begin{aligned} G(NO_3H) + G(NO_2H) &= G(N_2) C_6H_{11}^{\bullet} - G(\text{nitrate}) \\ &= 6,7 - 1,7 = 5 \end{aligned}$$

et comme $G(\text{NO}_2\text{H}) = G(\text{cyclohexanone}) = 0,8$, on devrait obtenir $G(\text{cyclohexène}) \approx 4$. Or la quantité de cyclohexène formée correspond à un rendement beaucoup plus faible, de l'ordre de 1,5. Nous ne pensons cependant pas que ce soit une raison suffisante pour exclure le processus 4ba, car on sait⁽¹³⁸⁾⁽¹³⁹⁾ que le cyclohexène réagit rapidement avec le peroxyde d'azote pour former des produits nitrés, en particulier le 1-nitrocyclohexène. Or NO_2H et NO_2 forment des équilibres avec NO conduisant à NO_2 ⁽¹⁴⁰⁾⁽¹⁴¹⁾ et aux oxydes supérieurs N_2O_3 et N_2O_4 ⁽¹⁴²⁾ et les spectres d'absorption I.R. des solutions irradiées indiquent la formation de 1 - nitrocyclohexène.

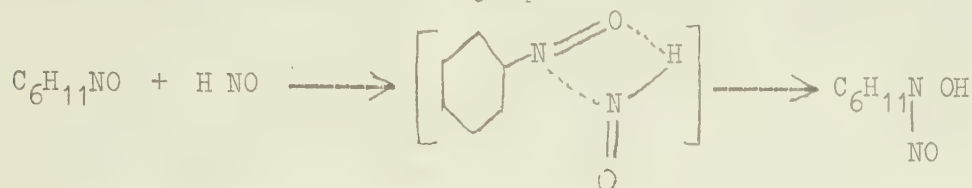
Nous sommes finalement conduits au schéma suivant pour les réactions des radicaux $\text{C}_6\text{H}_{11}^\bullet$ avec NO :



La réaction(3b), d'après les travaux de CHRISTIE et coll.⁽¹⁴³⁾, serait une succession de deux étapes bimoléculaires comme dans la réaction de $\text{H}^\bullet$ NO avec NO.

L'équilibre (5b) doit intervenir uniquement quand NO est presque entièrement consommé. En effet, aucune absorption caractéristique du dimère (dont la concentration est donc inférieure à 10^{-4} M si l'on admet un coefficient d'extinction égal à 10^3 l/mole.cm⁽¹²⁵⁾) n'est encore apparue dans les spectres I.R. des solutions irradiées alors que la concentration de NO a atteint la valeur $2 \cdot 10^{-4}$ M.

Quand la concentration de NO dissous devient suffisamment faible, on peut d'autre part envisager une réaction d'association entre $C_6H_{11}NO$ et HNO , conduisant à la formation de N-nitroso N-cyclohexyloxyhydroxylamine, et pouvant expliquer le maximum observé à 310 m μ , dans les spectres d'absorption U.V. de plusieurs échantillons irradiés jusqu'à consommation totale de NO :



Examinons maintenant dans quelle mesure ce schéma permet de rendre compte de nos résultats.

Considérons d'abord la période d'induction. Si l'on applique l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire aux entités intermédiaires $C_6H_{11}^{\bullet}$ et $C_6H_{11}NO$ (en accord avec la disparition rapide de $C_6H_{11}NO$ observée par BURRELL (136), on obtient :

$$(VI) \quad [C_6H_{11}NO] = \frac{\phi_R J}{k_{3b} [NO]^2} \quad , \quad \text{où } \phi_R J \text{ représente la vitesse de formation des radicaux } C_6H_{11}^{\bullet} \text{ sous le débit de dose } J.$$

La vitesse de formation du complexe $[C_6H_{11}NO (NO)_2]$ est

$$\frac{d [C_6H_{11}NO (NO)_2]}{dt} = k_{3b} [C_6H_{11}NO] [NO]^2 - k_{4b} [C_6H_{11}NO (NO)_2]$$

soit, en remplaçant $[C_6H_{11}NO]$ par sa valeur :

$$\frac{d [C_6H_{11}NO (NO)_2]}{dt} = \phi_R J - k_{4b} [C_6H_{11}NO (NO)_2].$$

L'intégration de cette équation différentielle conduit à :

$$(VII) \quad [C_6H_{11}NO (NO)_2] = \frac{\phi_R J}{k_{4b}} (1 - e^{-k_{4b} t})$$

D'après l'expression (VII), $[C_6H_{11}NO (NO)_2]$ croît en fonction de la durée de l'irradiation jusqu'à une concentration stationnaire égale à $\frac{\phi_R J}{k_{4b}}$.

La vitesse de formation de N_2 par la réaction (4b) est :

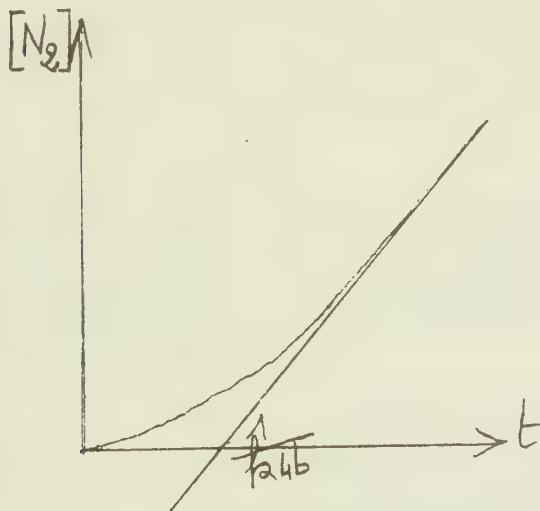
$$(VIII) \left(\frac{d[N_2]}{dt} \right)_{C_6H_{11}} = k_{4b} [C_6H_{11}NO(NO)_2] \quad , \text{ soit, en remplaçant } [C_6H_{11}NO(NO)_2] \text{ par sa valeur,}$$

$$(IX) \left(\frac{d[N_2]}{dt} \right)_{C_6H_{11}} = \phi_R \int (1 - e^{-k_{4b}t})$$

Remarquons que, dans ce schéma, les concentrations de toutes les espèces intermédiaires - et par conséquent la vitesse manométrique de disparition des gaz et la vitesse de consommation de NO - sont proportionnelles au débit de dose, ainsi que nous l'avons effectivement observé. L'intégration de l'équation (IX) conduit à

$$(X) [N_2] = \phi_R \int \left[t + \frac{1}{k_{4b}} (e^{-k_{4b}t} - 1) \right]$$

Quant t croît, cette expression tend vers $\phi_R \int t - \frac{\phi_R \int}{k_{4b}}$, qui est l'équation d'une droite coupant l'axe des t au temps $\tau = \frac{1}{k_{4b}}$ comme on peut le voir ci-dessous :



Le temps τ ainsi défini correspond à la durée de la période d'induction nécessaire pour l'établissement d'un vitesse stationnaire de formation d'azote. Or, d'après la figure III,8, il est égal à

$$\tau \approx 20 \text{ heures}$$

Cette valeur conduit à l'estimation suivante de la constante de vitesse k_{4b} :

$$k_{4b} \approx 1,4 \cdot 10^{-5} s^{-1}$$

La décomposition des complexes $[C_6H_{11}NO(NO)_2]$ est donc une réaction très lente.

La durée de la période d'induction, d'après ce que nous venons de voir, devrait être indépendante du débit de dose. Nous attribuons par conséquent la proportionnalité de cette période au débit de dose observée pour des échantillons de cyclohexane de même origine et sa durée irréproductible pour des échantillons de cyclohexane d'origines différentes, à des impuretés capables de prévenir la réaction (3b) en se fixant sur $C_6H_{11}NO$ (81). En effet, la concentration de telles impuretés - nécessaire pour rendre compte de la durée maximum des périodes

d'induction observées (soit 30 h. sous un débit de dose de $7.10^{13} \text{ eV/cm}^3$) - serait de l'ordre de 8.10^{-4} M , c'est-à-dire à la limite des concentrations décelables dans les analyses par chromatographie gazeuse effectuées pour vérifier la pureté de notre produit.

Considérons maintenant l'effet prolongé observé après arrêt de l'irradiation. D'après l'expression (VIII), la formation d'azote doit se poursuivre jusqu'à épuisement du complexe $[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}(\text{NO})_2]$, sans discontinuité dans la vitesse de formation de N_2 . C'est effectivement ce que nous avons observé dans la limite de précision de nos mesures, comme le montre la figure III,8.

Considérons enfin le rendement élevé de disparition de NO obtenu. Il s'interprète facilement si on considère l'acide nitrique et l'acide nitreux formés dans la réaction (4b). En effet, par l'intervention des équilibres (6), (7) et (8), ces produits conduisent à un accroissement notable de la consommation de NO par rapport à celle résultant de l'interception des radicaux $\text{H}^\bullet$ et $\text{C}_6\text{H}_{11}^\bullet$. Si on admet que le peroxyde d'azote issu des équilibres (6) et (7) disparaît essentiellement par la réaction (8) quand NO se trouve en excès, la formation de chaque molécules d'acide nitrique, une fois que la pression d'équilibre, p équilibre (NO_3H), est atteinte, conduit à la disparition de $\frac{1}{2} + \frac{3}{2} = 2$ molécules de NO; par contre, la formation de NO_2H ne correspond à aucune consommation supplémentaire de NO.

Or la valeur de la constante de l'équilibre (6) ($k_6 = 72 \text{ atm. à } 18^\circ \text{ C}^{(140)}$) indique que NO_3H atteint rapidement sa pression d'équilibre :

$$p \text{ équilibre } (\text{NO}_3\text{H}) = \left[\frac{p^3(\text{NO}_2) p(\text{H}_2\text{O})}{k_6 p(\text{NO})} \right]^{1/2}$$

où $p(\text{NO}_2)$, $p(\text{H}_2\text{O})$ et $p(\text{NO})$ représentent les pressions partielles de NO_2 , H_2O et NO. En effet, la pression partielle de NO_2 est très faible, ainsi que l'indiquent les analyses de gaz par spectrométrie de masse et l'absence de coloration de la phase gazeuse; NO_2 disparaît dans les réactions (8), (9) et (10) et c'est lui qui est l'agent responsable de la formation des produits nitrés observés. On peut donc admettre:

$$p(\text{NO}_2) \leq 10^{-3} \text{ atm}$$

et si l'on admet également $p(\text{H}_2\text{O}) \leq 10^{-3} \text{ atm.}$, on obtient

$$p \text{ équilibre } (\text{NO}_3\text{H}) \leq 3.10^{-7} \text{ atm.}$$

Une telle pression est atteinte dans un temps très court (inférieur à 1 min.) puisque $G(\text{NO}_3\text{H}) = G(\text{cyclohexène}) + G(\text{H}) - 2 G(\text{N}_2\text{O}) \approx 5$ sous un débit de dose de $8,5.10^{13} \text{ eV/cm}^3 \cdot \text{s}$.

D'après ce qui précède, nous voyons que la majeure partie des gaz formés non identifiés doit être constituée par N_2O_3 . Un tel composé est très difficile à analyser; il reste adsorbé sur les colonnes de chromatographie, ce qui explique que nous ne l'ayons pas détecté dans nos analyses de gaz.

A partir de ce schéma, calculons maintenant la valeur du rendement de disparition de NO dans la période de décroissance linéaire de la pression. Puisque tous les radicaux cyclohexyle sont transformés en complexes $[C_6H_{11}NO(NO)_2]$, le rendement résultant de l'interception des radicaux $C_6H_{11}^\bullet$ est

$$G(-NO)_{C_6H_{11}^\bullet} = 3 G(C_6H_{11}^\bullet) + 2 G(NO_2H)$$

La consommation de NO provenant de l'interception des atomes H étant connue, le rendement de consommation totale de NO est donc

$$(XI) \quad G(-NO)_{total} = 3 G(C_6H_{11}^\bullet) + 2 G(NO_2H) + 3 G(H) - 4 G(N_2O)$$

soit, en adoptant pour $G(N_2O)$ la valeur moyenne obtenue (dans la période stationnaire) sous le débit de dose $\dot{J} = 8,5 \cdot 10^{13} \text{ ev/cm}^2 \cdot \text{s.}$,

$$G(-NO)_{total} \approx 33$$

Cette valeur rentre dans les limites d'erreur du rendement déterminé par nos analyses de gaz sous le même débit de dose $\dot{J}$, $G(-NO) = 36 \pm 8$. Le tableau suivant récapitule le bilan matériel en produits azotés.

Produits azotés	Rendements de formation correspondants	Rendements équivalents de disparition de NO
N_2	$7,5 \pm 1,5$	15
N_2O	$\approx 0,13$	$\approx 0,26$
nitrate	$\approx 1,7$	$\approx 1,7$
$N_2O_3 + N_3O_4$ (gaz "non-identifiés")	≈ 7	≈ 14
Produits nitrés	$\approx 2 (*)$	≈ 2
	(*) en adoptant un coefficient d'extinction molaire moyen de 300 l/mole.cm (125)	$G(-NO)_{total} \approx 33$

D'après l'expression (XI) de $G(-NO)$, il est facile de voir que la consommation de NO après arrêt de l'irradiation se produira avec une vitesse initiale plus faible que pendant l'irradiation: nous avons effectivement observé un abaissement de la vitesse de diminution de la pression gazeuse et un abaissement de la vitesse de consommation de NO au moment de l'arrêt de l'irradiation (cf Fig.III,7 et Fig.III,8).

Examinons maintenant les résultats des différents auteurs qui ont travaillé sur le même système (cf Tableau III,2). D'après ce que nous venons de voir, il suffit que NO se trouve en faible concentration (de l'ordre de 10^{-3} M) pour que l'association de $C_6H_{11}^\bullet$ avec NO (réaction 3b) se produise préférentiellement

à sa dimérisation. Ainsi, dans le travail de BURRELL⁽¹³⁶⁾, bien que la concentration de NO dissous soit seulement 100 fois supérieure à la concentration maximale de $C_6H_{11}NO$, la disparition du nitrosocyclohexane monomère est du premier ordre par rapport à $C_6H_{11}NO$ et il n'y a pas formation de dimère $(C_6H_{11}NO)_2$. (*)

Considérons à présent l'autre réaction qui peut entrer en compétition avec la réaction (3b) pour des débits de dose élevés, à savoir l'addition de radicaux libres sur $C_6H_{11}NO$ avec formation d'hydroxylamines substituées $C_6H_{11}NO \xrightarrow{R\cdot} NO-R$; la constante de vitesse de l'étape initiale de cette réaction a été estimée à 10^5 l/mole.s. environ, dans le cas de radicaux méthyle s'additionnant sur C_6H_5NO ⁽⁷⁶⁾. La durée de vie de $C_6H_{11}NO$ par rapport à une telle réaction ne devient inférieure à celle obtenue par BURRELL⁽¹³⁶⁾ pour la réaction (3b) (0,2 s.) que pour des débits de dose notablement supérieurs à ceux utilisés par HENGLEIN⁽¹²²⁾ et MÜLLER & SCHMID⁽¹²³⁾ (10^{17} eV/cm³.s.). Dans les conditions où ont travaillé ces auteurs, il doit donc y avoir formation des complexes $[RNO(NO)_2]$. Cependant, nous avons montré que la décomposition de tels complexes suivant (4b) est une réaction très lente qui n'est observable qu'au bout d'un temps de l'ordre de $\frac{1}{k_{4b}}$ 20 h. La nature des produits formés dans ces expériences dépendra donc du temps écoulé entre la fin des irradiations - qui étaient très courtes, 1/2 h. à 1 h. - et le moment où les analyses ont été effectuées. Dans les expériences de Müller et Schmid, les produits formés étaient analysés après extraction par une solution alcaline et ces auteurs observaient dans la partie ainsi extraite une lente cristallisation du nitrosocyclohexane dimérisé. Or on sait, d'après le travail de DONARUMA & CARMODY⁽⁷⁹⁾, qu'une telle opération brise les complexes $[C_6H_{11}NO(NO)_2]$, conduisant ainsi à une régénération de $C_6H_{11}NO$ et, par suite, à sa lente dimérisation. Dans le travail de HENGLEIN⁽¹²²⁾, seule la composition d'une couche huileuse formée au cours de l'irradiation et surmontant le reste de la

(*) Burrell interprète le fait que $C_6H_{11}NO$ disparaît suivant une réaction d'ordre zéro par rapport à NO en suggérant que l'étape contrôlant la vitesse est l'isomérisation du complexe $[C_6H_{11}NO(NO)_2]$ formé à partir de $C_6H_{11}NO$ par un processus réversible et rapide. La vitesse de disparition de $C_6H_{11}NO$ est alors égale à celle de $[C_6H_{11}NO(NO)_2]$. Or la durée de vie de ce complexe, telle qu'elle ressort de nos observations sur la formation d'azote, tant sur la période d'induction que sur l'effet prolongé, excède d'un facteur 10^5 la durée de vie de $C_6H_{11}NO$ mesurée par BURRELL⁽¹³⁶⁾. Nous pensons par conséquent que $C_6H_{11}NO$ réagit de manière analogue au schéma reproduit p.36 pour donner de façon rapide et réversible un premier complexe (I) ayant la structure d'un nitrite de N-nitroso N-cyclohexyle hydroxylamine; celui-ci s'isomériserait ensuite, suivant l'étape (c), avec la constante de temps mesurée par Burrell, pour donner le deuxième complexe isomère (II) dont nous-mêmes observons l'accumulation et la décomposition moléculaire sur une échelle de temps beaucoup plus grande. Cette hypothèse, déjà envisagée par DONARUMA & CARMODY⁽⁷⁹⁾ et que nous indiquions dans notre première publication⁽¹³⁵⁾, ne modifie en rien la cinétique que nous avons développée ci-dessus.

solution était examinée et c'est dans cette portion de liquide que Henglein observait la présence de cyclohexylamine et de cyclohexylhydroxylamine. Aux doses utilisées par cet auteur, nous pensons que le complexe $[C_6H_{11}NO(NO)_2]$ - dont la durée de vie est très longue - a pu subir une décomposition radiolytique et être partiellement transformé en amine et en hydroxylamine par réaction ultérieure avec les radicaux et les atomes H.

Remarquons finalement que, d'après notre schéma, les rendements en produits azotés liquides sont inférieurs au rendement radicalaire du cyclohexane et que l'analyse de la phase gazeuse surmontant le liquide a été nécessaire pour que soient mises en évidence les réactions secondaires conduisant à un accroissement de la consommation de NO par rapport au rendement radicalaire.

II - RADIOLYSE DE CUMENE EN PRESENCE DE NO

Introduction

Le cumène, ou isopropylbenzène, est un composé peu radiosensible ($G(-\text{cumène}) = 1,8$ à 36°C sous le rayonnement γ du ^{60}Co ⁽¹⁴⁵⁾).

Les produits de la radiolyse sont essentiellement l'hydrogène [$G(\text{H}_2) = 0,18$ (145) (146)] et un résidu constitué d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques à noyaux condensés de hauts poids moléculaires ($G(\text{résidu}) = 1,7$ en nombre de molécules de cumène transformées⁽¹⁴⁵⁾).

Le rendement radicalaire global a été déterminé par deux auteurs ; d'après la décoloration d'une solution desaérée de diphenylpicrylhydrazyle, Mme DURUP⁽⁴⁾ a obtenu :

$$G(-\text{DPPH}) = 1,5 \pm 0,2 \quad (4)$$

L'étude cinétique de la peroxydation radiochimique du cumène/lui a permis par ailleurs de déterminer de deux manières indépendantes le rendement radicalaire global en présence d'oxygène :

$$G(R^\bullet)_{\text{oxygène}} = 1,0 \pm 0,1$$

Enfin, récemment, DAINTON & coll.⁽¹⁴⁷⁾ ont obtenu pour le rendement de disparition de chlorure ferrique dans le cumène :

$$G(-\text{FeCl}_3) = 2,1 \pm 0,1 \quad (\text{avec } [\text{FeCl}_3] \leq 10^{-3} \text{ M})$$

Nous nous baserons ultérieurement sur la valeur la plus faible de $G R^\bullet$, obtenue en présence d'oxygène, car l'identification du rendement radicalaire au rendement de disparition de solutés tels que le DPPH et FeCl_3 peut conduire à une surestimation de $G R^\bullet$ (si ces solutés captent d'autres espèces que les radicaux libres, comme l'indique l'étude de Dainton & coll.).

* * *
* *
*

L'étude que nous allons décrire a été effectuée dans les mêmes conditions que celle du système cyclohexane + NO. Elle met en évidence les réactions secondaires induites par NO dans le cas d'un hydrocarbure caractérisé par une liaison (C—H) particulièrement faible ($D(\text{cumyle} - \text{H}) = 74 \text{ kcal/mole}^{(148)}$) comparée à $D(\text{cyclohexyle} - \text{H}) \approx 91 \text{ kcal/mole}^{(50)}$.

A. Réaction thermique de cumène en présence de NO

Les échantillons de cumène, conservés à l'air, réagissent rapidement avec NO sans irradiation; nous avons par conséquent conservé et transvasé cet hydrocarbure sous vide après sa purification (cf Chap.II). Des échantillons témoins, maintenus en présence de NO, ne manifestent alors aucune variation de la pression gazeuse après un temps égal à la durée maximum de nos irradiations (15 jours).

Nous verrons dans la discussion quelle est l'origine de la réaction thermique observée avec le cumène conservé à l'air.

B. Radiolyse du cumène en présence de NO

1) Variation de la composition gazeuse

L'évolution du gaz surmontant le liquide a été suivie par manométrie et par des analyses au spectromètre de masse.

L'étude manométrique met en évidence une chute brutale de la pression jusqu'à un palier correspondant à une pression légèrement inférieure à la moitié de la pression initiale, chute précédée d'une période d'induction pendant laquelle la diminution de la pression est très lente (cf Fig.III,9). La dose correspondant à la période d'induction est approximativement constante pour des échantillons de cumène de même origine.

Les analyses par spectrométrie de masse montrent que la fin de la diminution de pression correspond à la consommation totale de NO et que, pendant la disparition de NO, il se produit un dégagement gazeux important se traduisant dans le spectre de masse par l'apparition d'ions de masse $\frac{m}{e} = 28$ (N_2^+ ou CO^+), avec une grande abondance, et d'ions de masse $\frac{m}{e} = 44$ (N_2O^+ ou CO_2^+) et $\frac{m}{e} = 18$ (H_2O^+), avec des abondances beaucoup plus faibles (cf Fig.III,10). On voit sur la figure III,10 que les vitesses d'accroissement des ions de masses 28 et 44 sont en accord avec la vitesse de décroissance de l'ion NO. Cependant, la quantité globale de ces ions est trop grande pour être expliquée entièrement par la disparition de NO: les ions de masses 28 et 44 sont probablement en partie des ions CO^+ et CO_2^+ , formés lors des scellements effectués pour prélever les échantillons gazeux; l'abondance notable de ces ions dans le premier échantillon (prélevé avant irradiation) et leur abondance beaucoup plus faible sur d'autres échantillons (prélevés sans scellement) confirment cette hypothèse.

Nombre de molécules gazeuses
par cm³ de liquide irradié.

Fig. III, 9

Variation de la quantité totale de gaz au dessus
du cumène irradié en présence de No
(Débit de dose : $1,56 \cdot 10^{13}$ eV/cm³ s)

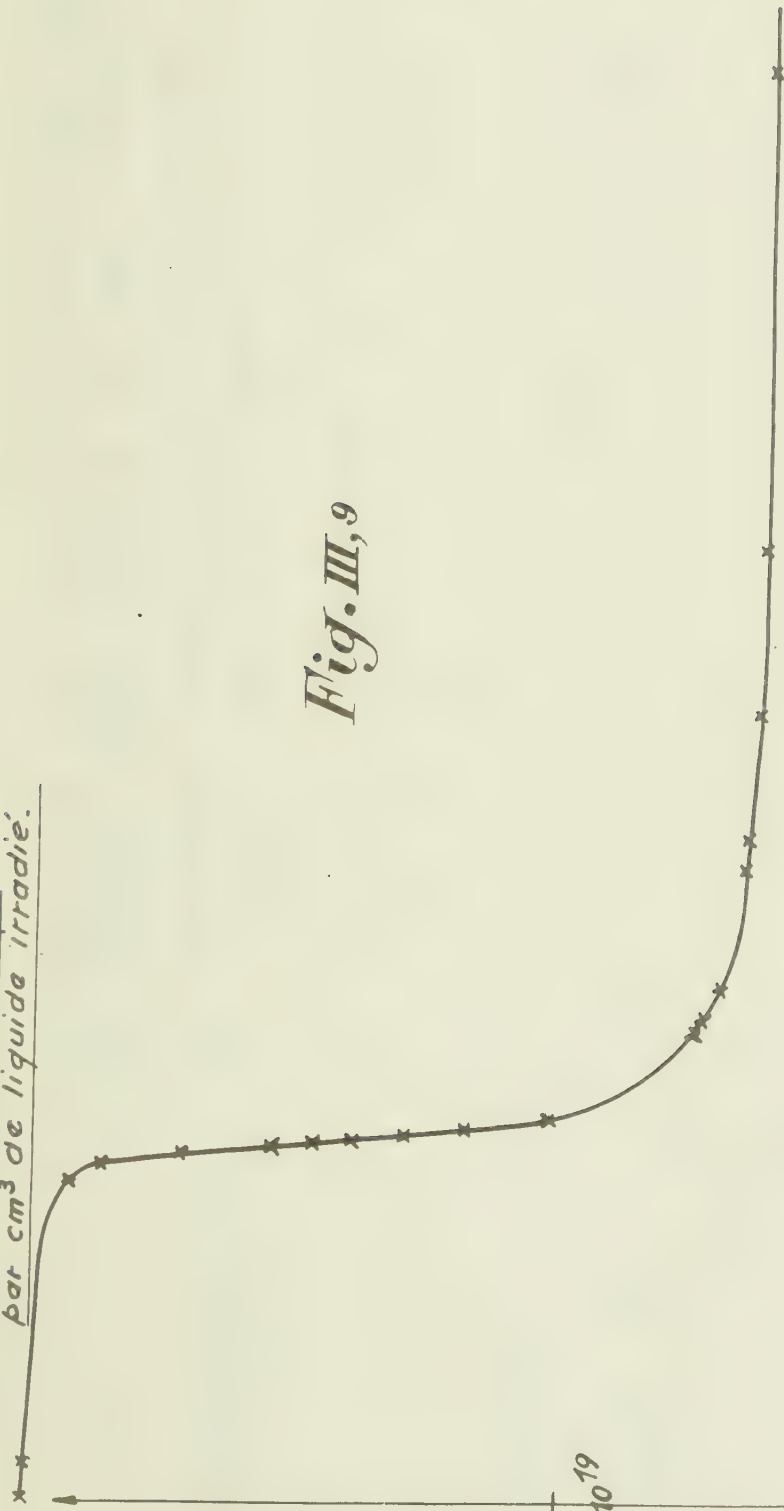
Durée de l'irradiation
en heures

150

100

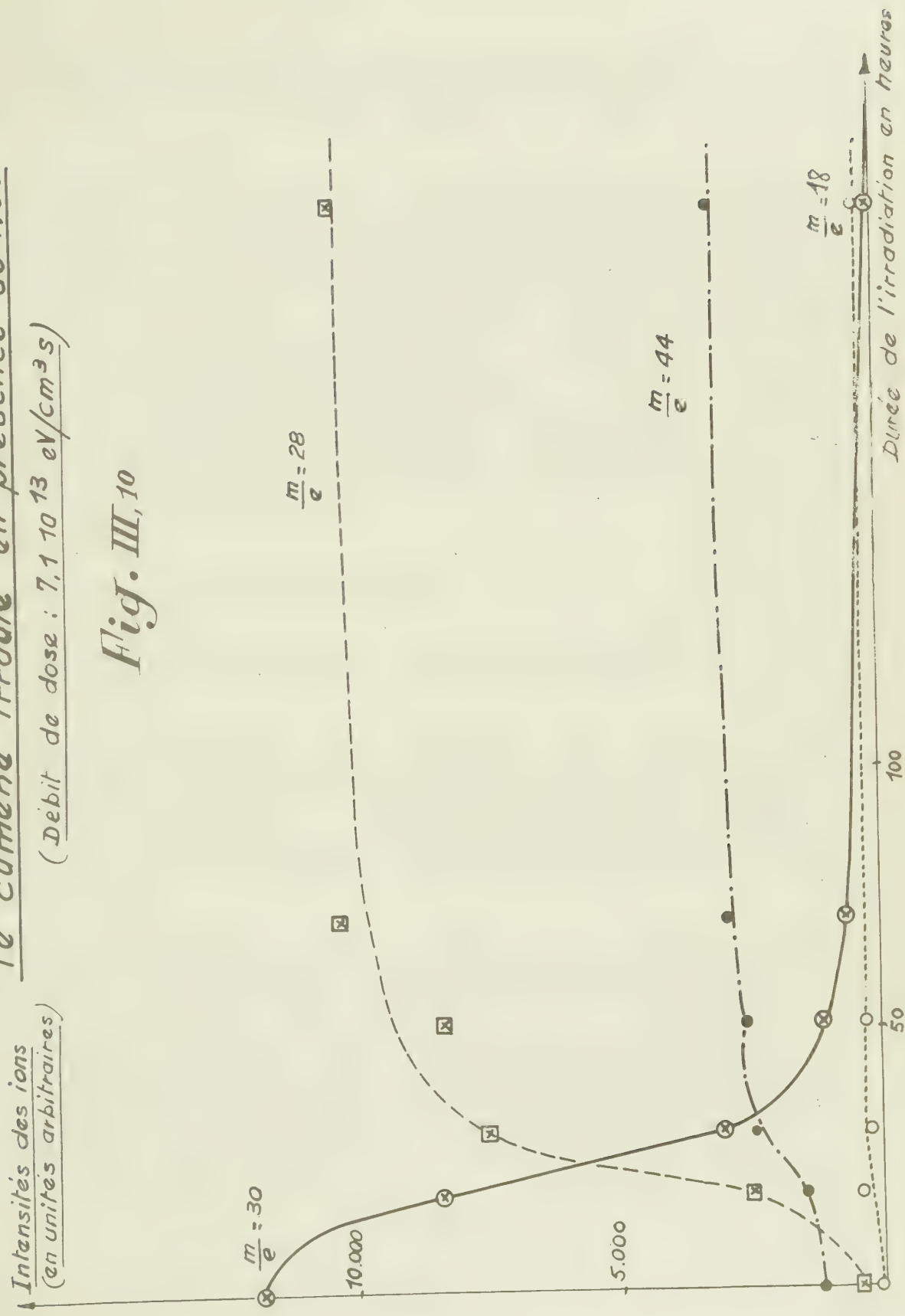
50

$5 \cdot 10^{19}$



Abondances des principaux ions des spectres
de masse d'échantillons du gaz surmontant
le cumène irradié en présence de No.
 (Débit de dose : $7,1 \cdot 10^{13} \text{ eV/cm}^2\text{s}$)

Fig. III, 10



Ces analyses, en liaison avec l'étude manométrique, montrent qu'il y a formation d'azote avec une vitesse légèrement inférieure à la moitié de la vitesse de disparition de NO et formation probable de N_2O et H_2O en petites quantités.

La valeur absolue de la vitesse de consommation de NO atteint un plafond de 10^{18} molécules/cm³.h. sous un débit de dose de 2.10^{13} eV/cm³.s., soit un rendement radiochimique de 10^3 , dénotant une réaction en chaîne. Celle-ci est alors entièrement contrôlée par la vitesse de passage du gaz vers la phase liquide, comme l'a montré Mme DURUP dans le cas analogue de la peroxydation radiochimique du cumène⁽⁴⁾. On peut accroître encore la vitesse de consommation de NO, soit en augmentant le rapport $\frac{\text{surface libre}}{\text{volume du liquide irradié}}$, soit en effectuant une

agitation par un barreau magnétique tournant qui "casse" la surface du liquide et facilite ainsi la pénétration du gaz (cf Tableau III, 5, p. suivante). On atteint ainsi un rendement de disparition des gaz égal à $1,3.10^4$ molécules par 100 eV absorbés sous un débit de dose de $1,0.10^{13}$ eV/cm³.s. et la vitesse de disparition des gaz croît proportionnellement au débit de dose.

2) Produits formés dans la phase liquide

Nous avons examiné les spectres d'absorption ultra-violet et infra-rouge des solutions irradiées.

L'examen des spectres U.V. est considérablement gêné par la forte absorption du cumène jusqu'à $350 \text{ m}\mu$. Cependant, au-delà du domaine où le cumène absorbe, nous avons observé à la fin de la période d'induction une absorption notable décroissant lentement vers le visible; le liquide est alors coloré en jaune. Après aération de la solution, la densité optique à une longueur d'onde donnée décroît au cours du temps, tandis que la solution se décolore.

Les spectres I.R. des solutions irradiées montrent une très forte absorption à $2,88 \pm 0,03 \mu$, caractéristique d'une liaison O—H dans un alcool⁽¹²⁵⁾. Les autres bandes apparaissant sur la figure (III, 11) (où sont reproduits un spectre différentiel de cumène irradié par rapport au cumène non irradié et un spectre différentiel obtenu avec le même cumène de référence dans les deux cuves) sont principalement les bandes du cumène. Ainsi, on n'observe aucune bande caractéristique d'une cétone ou d'un nitrate. L'absorption excédentaire observée vers $8,8 \mu$ peut probablement être attribuée à la liaison C—O—C d'un éther⁽¹²⁵⁾ et celle observée vers $6,5 \mu$ au groupement NO_2 d'un composé nitré⁽¹²⁷⁾ ou à un composé nitrosé sous forme monomère⁽¹³¹⁾.

TABLEAU III,5

Débits de dose en $\text{eV/cm}^3 \cdot \text{s}$	$1,57 \cdot 10^{14}$	$1,02 \cdot 10^{14}$	$2,07 \cdot 10^{13}$	$0,98 \cdot 10^{13}$	$1,56 \cdot 10^{13}$	$1,00 \cdot 10^{13}$
Hauteur du liquide irradié en mm	40	40	40	15	10,5	10,5
Pression ini- tiale de NO en mm Hg	186	175	177	161	215	233
Concentration correspondante de NO dissous (*)	$2,02 \cdot 10^{-3} \text{M}$	$1,93 \cdot 10^{-3} \text{M}$	$1,93 \cdot 10^{-3} \text{M}$	$1,75 \cdot 10^{-3} \text{M}$	$2,34 \cdot 10^{-3} \text{M}$	$2,52 \cdot 10^{-3} \text{M}$
Durée de la période d'in- duction en heures	8	9	51	160	47	115
Vitesse mano- métrique de disparition des gaz en molécu- los/ $\text{cm}^3 \cdot \text{h}$.	$1,26 \cdot 10^{18}$	$1,66 \cdot 10^{18}$	$1,09 \cdot 10^{18}$	$2,41 \cdot 10^{18}$	$7,2 \cdot 10^{18}$	$4,6 \cdot 10^{18}$
Remarques					Agitation magnétique du liquide irradié	

(*) D'après le coefficient de solubilité de NO dans le cyclohexane⁽¹⁾ et en admettant que le rapport des solubilités de NO dans le cumène et le cyclohexane est le même que celui de NO dans le benzène et le cyclohexane⁽²⁾

(1) D.S.CIKLIS & G.M.SVELTOVA. J.Chim.Phys.U.R.S.S. (1959) 32, 1476

(2) R.GRAJOWER & J.JORTNER. J.Amer.Chem.Soc.(1963) 85, 512

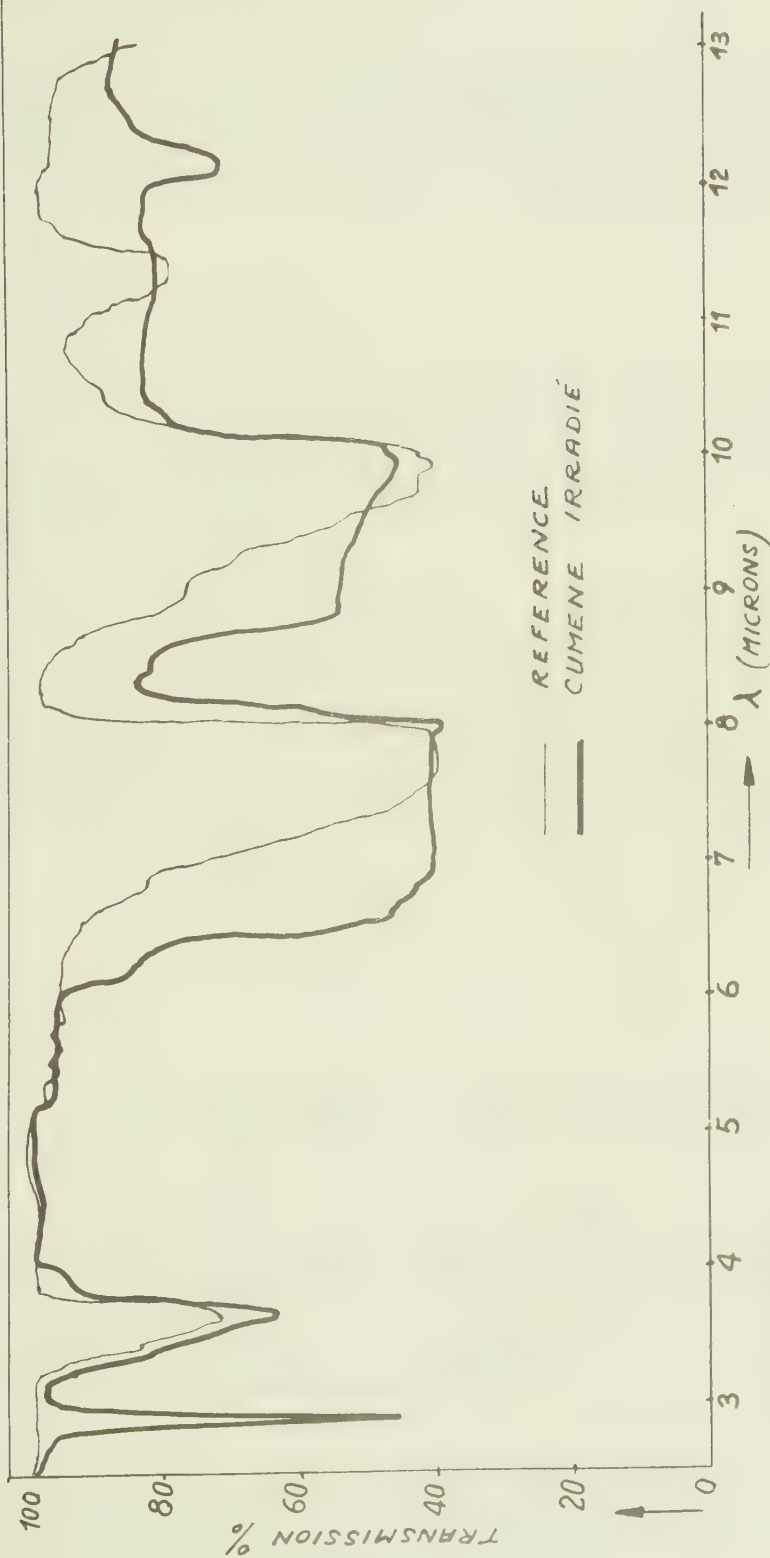


Fig. III, ¹¹ Spectre I.R. de cumène irradié en présence de NO

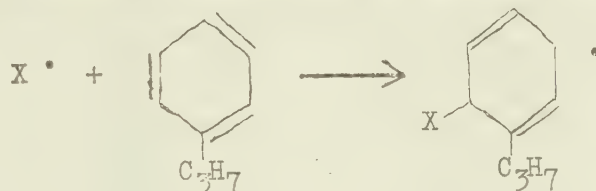
C - Effet prolongé après irradiation

La vitesse manométrique de disparition des gaz, mesurée après arrêt de l'irradiation à la fin de la période d'induction (sous un débit de dose de $1,3 \cdot 10^{13} \text{ eV/cm}^3 \cdot \text{s.}$), dans les mêmes conditions d'agitation du liquide que sous irradiation, est peu différente de celle obtenue sous irradiation continue ($5,15 \cdot 10^{18} \text{ molécules/cm}^3 \cdot \text{h.}$ au lieu de $5,9 \cdot 10^{18} \text{ molécules/cm}^3 \cdot \text{h.}$; cf Fig.III,12).

D - Discussion - Schéma cinétique

Comme dans le cas du cyclohexane, nous n'envisagerons que les réactions de NO avec les radicaux libres et les produits résultant de leur interception. En effet, la vitesse de consommation de NO est telle qu'elle implique nécessairement une réaction en chaîne longue; étant donné la faible concentration de NO, cette chaîne ne peut être qu'une chaîne radicalaire.

Par analogie avec les travaux de plusieurs auteurs sur la radiolyse de divers composés aromatiques en présence d'intercepteurs⁽³⁾⁽¹⁴⁹⁾⁽¹⁵⁰⁾, on peut distinguer parmi les radicaux formés ceux résultant de la rupture d'une liaison en β du cycle benzénique (tels que les radicaux cumyle et 1-phényléthyle) - dont la réactivité est faible grâce à leur stabilisation par résonance - et les autres radicaux tels que $\text{H}^\cdot$, $\text{CH}_3^\cdot$, $\text{C}_3\text{H}_7^\cdot$ et $\text{C}_6\text{H}_5^\cdot$. Ces derniers, que nous appellerons $\text{X}^\cdot$, doivent se fixer rapidement sur le cycle benzénique du cumène en formant des radicaux cyclohexadiényle substitués qui peuvent alors être interceptés par NO :



En effet, dans le cas des atomes H, par exemple, la constante de vitesse d'addition sur le cumène en solution dans le n-hexane est⁽¹⁵¹⁾

$$k_{\text{addition}} \approx 10^{11} \text{ cm}^3/\text{mole.s} \quad \text{à } 23^\circ \text{ C}$$

Si l'on admet que la constante de vitesse du 2ème ordre d'association des atomes H avec NO est peu différente de celle des radicaux méthyle (soit $k_{\text{intercep-}} \approx 6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3/\text{mole.s.}$ à 25° C ⁽⁶⁷⁾), on obtient pour le rapport $\frac{k_{\text{add. (cumène)}}}{k_{\text{intercep. [NO]}}}$ une valeur supérieure à 10^3 : la fixation des atomes H sur le cumène est beaucoup plus rapide que leur interception par NO.

D'après ce que nous venons de voir, la nature des radicaux interceptables par NO est telle qu'aucun des composés nitrosés formés ne présente une double liaison $\text{C}=\text{C}$ conjuguée à la liaison $\text{N}=\text{O}$. On ne doit donc pas s'attendre, pour ces composés, à des réactions d'isomérisation analogues à celles suggérées par SHERWOOD & GUNNING⁽¹⁵²⁾ dans le cas de composés du type $\text{X} > \text{C}=\text{C} < \text{NO}$, conduisant à une rupture de la liaison $\text{N}=\text{O}$ (suivant :

Cumène + NO

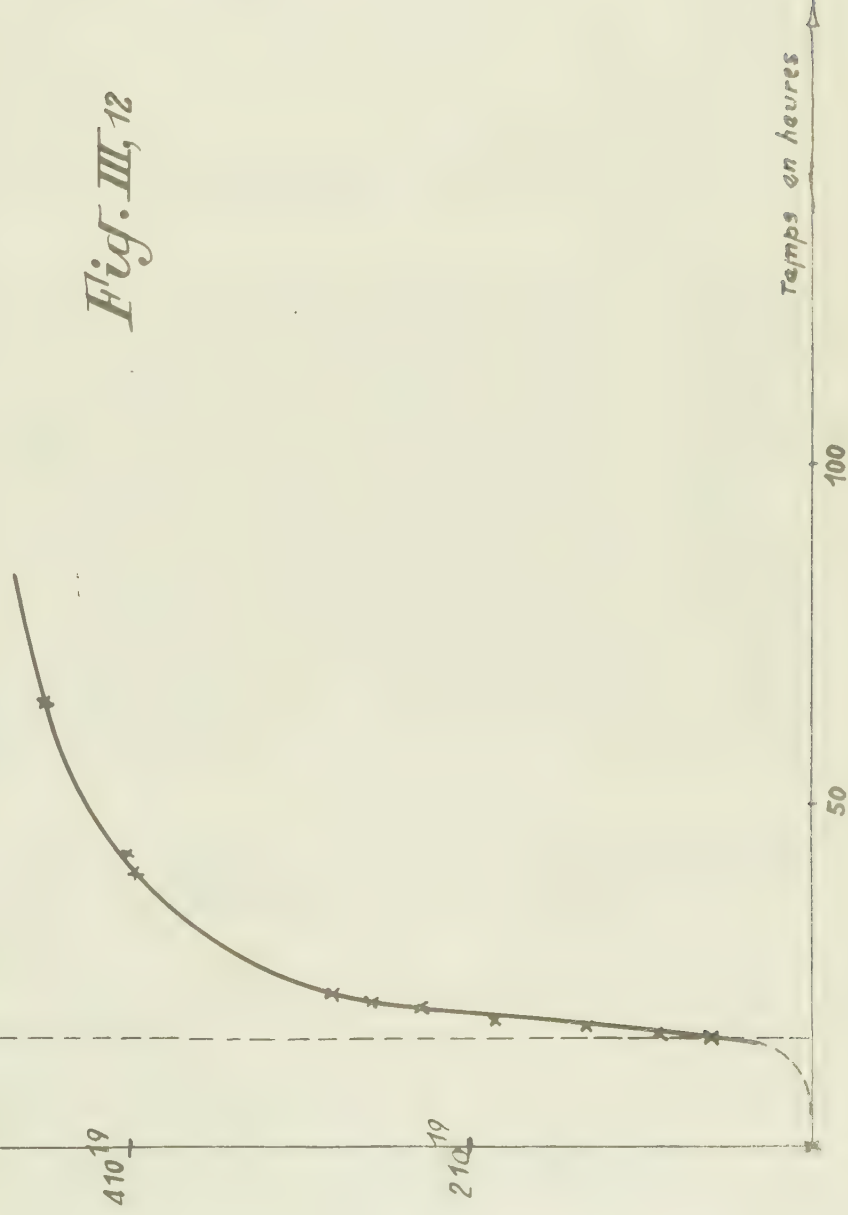
Etude manométrique de l'effet prolongé après
arrêt de l'irradiation à la fin de la période

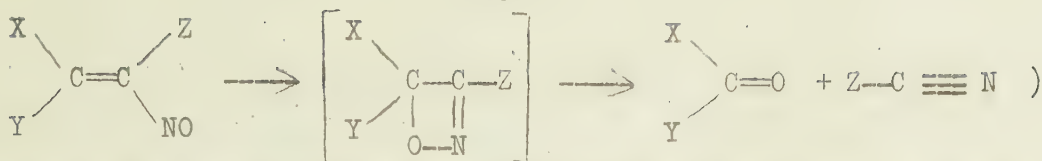
d'induction.

$-\Delta(\text{Gaz})$ en molécules par cm^3
de liquide irradié

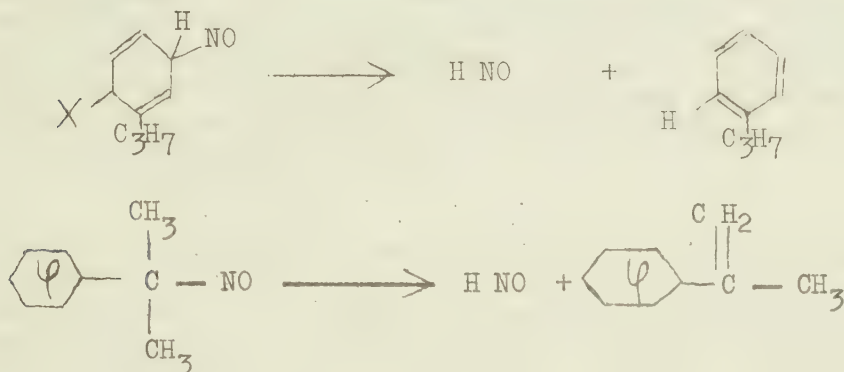
Arrêt de l'irradiation (sous un débit de dose de $1,27 \cdot 10^{13} \text{ eV/cm}^3 \text{ s}$)

Fig. III, 12





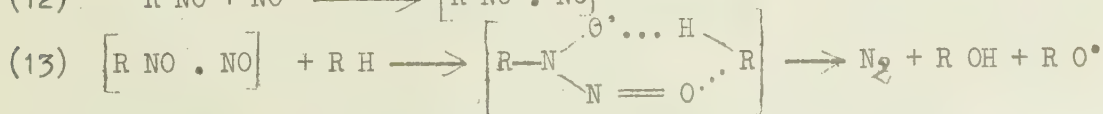
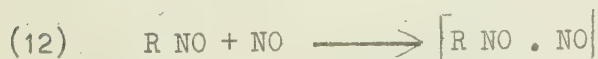
Par contre, on peut envisager des isomérisations avec départ de HNO, suivant:

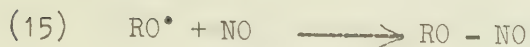
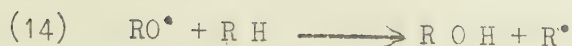


De telles éliminations de HNO permettraient d'interpréter la formation de N_2O observée (suivant $2 \text{HNO} \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$).

Ainsi, les composés nitrosés formés dans le système cumène + NO ont probablement des propriétés peu différentes de celles des composés nitrosés aliphatiques tels que $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$; c'est-à-dire que, même en présence de faibles concentrations d'oxyde azotique, ils auront tendance à former des complexes métastables avec NO. Cependant, nous devons rendre compte des vitesses particulièrement élevées de consommation de NO et de dégagement d'azote observées impliquant que la disparition de NO et la formation de N_2 aient lieu suivant des mécanismes en chaîne étroitement liés. De plus, les seuls produits importants formés dans la phase liquide sont des alcools. Dès lors, le cumène étant caractérisé par une liaison C-H particulièrement fragile⁽¹⁴⁸⁾, nous pensons que les composés nitrosés, après fixation d'une molécule d'oxyde azotique, ont tendance à arracher leur hydrogène labile aux molécules de cumène voisines avec élimination simultanée d'une molécule d'azote et d'une molécule d'alcool. Cependant, il n'est pas exclu qu'il y ait également formation et décomposition moléculaire de complexes $[\text{RNO}(\text{NO})_2]$, comme dans le cas du cyclohexane; de tels processus, en effet, seraient totalement masqués par la réaction en chaîne observée.

Nous sommes ainsi conduits au schéma suivant, où les différents types de radicaux interceptables par NO ont été désignés sous le même symbole $\text{R}^\bullet$:





Les réactions (11) à (14) constituent le maillon d'une chaîne droite avec consommation de deux molécules de NO et formation d'une molécule d'azote. La réaction (14) est une réaction exothermique ($\Delta H \approx -26$ kcal/mole⁽¹⁵³⁾) dont l'énergie d'activation est probablement du même ordre de grandeur que celle d'arrachement d'hydrogène au cumène par le radical tert-butoxylo, c'est-à-dire comprise entre 0 et 1 kcal/mole⁽¹⁵⁴⁾.

La réaction (15) constitue le processus de terminaison le plus probable de cette réaction en chaîne; bien que nous n'ayons pu observer aucune absorption caractéristique d'un nitrite (c'est-à-dire $[\text{nitrite}] \leq 5 \cdot 10^{-4}$ mole/l) sur les spectres I.R. du liquide irradié, la longueur des chaînes permet aisément de l'expliquer. Celle-ci est en effet

$$L = \frac{\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt}}{\phi_{\text{R}} \text{J}} = \frac{d[\text{N}_2]}{\phi_{\text{R}} \text{J}}$$

où $\phi_{\text{R}} \text{J}$ représente la vitesse d'amorçage (réaction (10)); la vitesse de disparition de NO étant environ le double de la vitesse manométrique de disparition des gaz, on peut écrire sous forme de rendement radiochimique :

$$L \approx \frac{G(-\text{gaz})}{G \text{ R}^\bullet} = 10^4$$

Or la longueur des chaînes est égale à l'inverse de la probabilité de terminaison

$$L = \frac{k_{14} [\text{R O}^\bullet] [\text{R H}] + k_{15} [\text{R O}^\bullet] [\text{NO}]}{k_{15} [\text{NO}] [\text{RO}^\bullet]}$$

d'où

$$\frac{k_{14} [\text{R H}]}{k_{15} [\text{NO}]} \approx 10^4$$

Ainsi, la concentration en nitrite formé par la réaction (15) sera environ 10^4 fois plus faible que celle d'alcool formé par la réaction (14), qui est elle-même de l'ordre de 0,1 mole/l, d'après la densité optique à 2,88 μ ⁽¹²⁵⁾.

Examinons maintenant comment ce schéma permet d'interpréter nos résultats. Au début de l'irradiation, quand la quantité de NO disparue est petite, on peut admettre

$$\frac{k_{14} [\text{R H}]}{k_{15} [\text{NO}]} = \text{constante}$$

Si l'on appelle λ la probabilité de terminaison des chaînes,

$$\lambda = \frac{k_{15} [\text{NO}]}{k_{14} [\text{RH}] + k_{15} [\text{NO}]} = \frac{1}{L},$$

les équations de l'état quasi-stationnaire des entités $\text{R}^\bullet$ et R NO s'écrivent :

$$\frac{d[\text{R}^\bullet]}{dt} = \phi_R \text{J} - k_{11} [\text{R}^\bullet] [\text{NO}] + (1 - \lambda) k_{13} [\text{R NO.NO}] [\text{RH}] = 0$$

et

$$\frac{d[\text{R NO}]}{dt} = k_{11} [\text{R}^\bullet] [\text{NO}] - k_{12} [\text{R NO}] [\text{NO}] = 0$$

d'où

$$(I) \quad [\text{R}^\bullet] = \frac{\phi_R \text{J} + (1 - \lambda) k_{13} [\text{R NO.NO}] [\text{RH}]}{k_{11} [\text{NO}]}$$

et

$$(II) \quad [\text{R NO}] = \frac{k_{11}}{k_{12}} [\text{R}^\bullet] = \frac{\phi_R \text{J} + (1 - \lambda) k_{13} [\text{R NO.NO}] [\text{RH}]}{k_{12} [\text{NO}]}$$

La vitesse de formation du complexe $[\text{R NO.NO}]$ est :

$$\frac{d[\text{R NO.NO}]}{dt} = k_{12} [\text{R NO}] [\text{NO}] - k_{13} [\text{R NO.NO}] [\text{RH}]$$

soit, en remplaçant $[\text{R NO}]$ par l'expression (II), il vient

$$(III) \quad \frac{d[\text{R NO.NO}]}{dt} + \lambda k_{13} [\text{R NO.NO}] [\text{RH}] = \phi_R \text{J}$$

L'intégration de cette équation différentielle conduit à :

$$(IV) \quad [\text{R NO.NO}] = \frac{\phi_R \text{J}}{\lambda k_{13} [\text{RH}]} \left[1 - e^{-\lambda k_{13} [\text{RH}] t} \right]$$

On voit, d'après l'expression (IV) que $[\text{R NO.NO}]$ croît en fonction du temps jusqu'à une valeur stationnaire égale à

$$\frac{\phi_R \text{J}}{\lambda k_{13} [\text{RH}]}$$

Considérons maintenant la vitesse de disparition de NO :

$$- \frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_{11} [\text{R}^\bullet] [\text{NO}] + k_{12} [\text{R NO}] [\text{NO}] + \lambda k_{13} [\text{R NO.NO}] [\text{RH}]$$

$$-\frac{d[NO]}{dt} = 2\phi_R J + (2 - \lambda)k_{13}[R \cdot NO \cdot NO][RH]$$

La vitesse de formation de N_2 étant:

$$\frac{d[N_2]}{dt} = k_{13}[R \cdot NO \cdot NO][RH] \quad \text{on en déduit la vitesse manométrique de disparition des gaz :}$$

$$(V) -\frac{d(\text{gaz})}{dt} \approx -\frac{d[NO]}{dt} - \frac{d[N_2]}{dt} = 2\phi_R J - (1 - \lambda)k_{13}[R \cdot NO \cdot NO][RH]$$

soit, en remplaçant $[R \cdot NO \cdot NO]$ par l'expression (IV) :

$$(VI) -\frac{d(\text{gaz})}{dt} = 2\phi_R J + \frac{1 - \lambda}{\lambda} \phi_R J (1 - e^{-\lambda k_{13}[RH]t})$$

En accord avec nos résultats, la vitesse manométrique de disparition des gaz tend vers une valeur constante, proportionnelle au débit de dose et correspondant au rendement radiochimique :

$$G(-\text{gaz})_{\text{max}} = G R \cdot \frac{1 + \lambda}{\lambda} \approx \frac{G R \cdot}{\lambda} = L G R \cdot$$

L'intégration de l'équation (VI) conduit à :

$$(VII) -\Delta(\text{gaz}) = \frac{\phi_R J}{\lambda} \left[(1 + \lambda)t + \frac{1 - \lambda}{\lambda k_{13}[RH]} (e^{-\lambda k_{13}[RH]t} - 1) \right]$$

L'expression (VII), de même que les expressions (IV) et (VI), est valable seulement lorsque λ peut être considéré comme une constante non nulle, c'est-à-dire tant que la quantité de NO disparue n'est pas trop grande. Sous cette réserve, on obtient à la limite des t élevés :

$$-\Delta(\text{gaz}) = \frac{\phi_R J}{\lambda} \left[(1 + \lambda)t - \frac{1 - \lambda}{\lambda k_{13}[RH]} \right]$$

qui est l'équation d'une droite coupant l'axe des t au temps

$$\tau = \frac{1 - \lambda}{(1 + \lambda)\lambda k_{13}[RH]} \approx \frac{1}{\lambda k_{13}[RH]}$$

Ce temps τ correspond à la période d'induction "effective" de la réaction qui est probablement plus courte que la période d'induction que nous avons observée. En effet, celle-ci était inversement proportionnelle au débit de dose et par conséquent attribuable principalement à des impuretés capables de prévenir la réaction (12) en fixant les composés $R \cdot NO$. La concentration de telles impuretés - nécessaire pour rendre compte d'une période d'induction de 100 s environ (sous

un débit de dose de 10^{13} eV/cm³.s.) - est au moins égale à la concentration des composés R NO qui sont formés durant cette période et il n'y a pas de développement en chaîne, c'est-à-dire où l'on a :

$$\frac{d[R NO]}{dt} = \frac{d[R \cdot]}{dt} = \phi_R J = 10^{13} \text{ molécules/cm}^3 \cdot \text{s.}$$

Elle est ainsi de l'ordre de 10^{-6} mol/l, c'est-à-dire une concentration non décelable par les analyses par chromatographie gazeuse effectuées par nous pour vérifier la pureté de nos produits.

Les périodes d'induction obtenues sous des débits de dose croissants tendent vers une valeur constante d'environ 10 heures (cf Tableau III,5): nous admettrons donc que $\tau \approx 10$ heures représente la période d'induction effective de la réaction, ce qui conduit pour k_{13} à la valeur:

$$k_{13} = \frac{1}{\lambda \tau [R H]} \approx 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Examinons maintenant l'effet prolongé observé à la fin de la période d'induction. La concentration du complexe $[R NO NO]$ a alors atteint sa valeur stationnaire

$$[R NO NO]_{\max} = \frac{\phi_R J}{k_{13} [R H] \lambda}$$

et l'équation (III) devient :

$$\frac{d[R NO NO]}{dt} = -\lambda k_{13} [R NO NO] [R H]$$

d'où, par intégration,

$$(VIII) \quad [R NO NO] = [R NO NO]_{\max} e^{-\lambda k_{13} [R H] t}$$

D'autre part, la vitesse manométrique de disparition des gaz devient, d'après l'expression (V),

$$-\frac{d(\text{gaz})}{dt} = (1 - \lambda) k_{13} [R NO NO] [R H]$$

soit, en remplaçant $[R NO NO]$ par sa valeur :

$$-\frac{d(\text{gaz})}{dt} = (1 - \lambda) k_{13} [R H] [R NO NO]_{\max} e^{-\lambda k_{13} [R H] t}$$

L'intégration de cette équation différentielle conduit à :

$$- \Delta(\text{gaz}) = \frac{(1 - \lambda) [\text{R NO NO}]_{\text{max}}}{\lambda} \left[1 - e^{-\lambda k_{13} [\text{R H}] t} \right]$$

D'après cette expression, $- \Delta(\text{gaz})$ tend vers la valeur maximum

$$- \Delta(\text{gaz})_{\text{max}} = \frac{(1 - \lambda) [\text{R NO NO}]_{\text{max}}}{\lambda} \approx \frac{[\text{R NO NO}]_{\text{max}}}{\lambda}$$

$$- \Delta(\text{gaz})_{\text{max}} \approx \frac{\phi_{\text{R}} J}{k_{13} [\text{R H}] \lambda^2}$$

soit, pour un débit de dose de $1,3 \cdot 10^{13}$ $\text{ev/cm}^2 \cdot \text{s}$, environ $6 \cdot 10^{19}$ molécules par cm^3 de liquide irradié. Or, d'après la figure (11,12), $- \Delta(\text{gaz})_{\text{max}}$ est environ $5 \cdot 10^{19}$ molécules absorbées par cm^3 . L'accord entre ces deux valeurs est très satisfaisant, vu l'incertitude sur l'évaluation de k_{13} ; il indique que notre estimation de k_{13} est raisonnable.

Enfin, notre schéma suggère que la réaction thermique observée entre NO et les échantillons de cumène conservés à l'air pourrait résulter de la peroxydation du cumène et de la décomposition thermique de l'hydroperoxyde formé, avec production de radicaux $\text{RO}^\bullet$.

III - DISCUSSION GENERALE

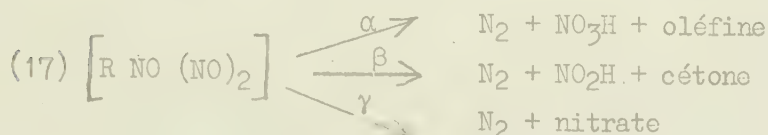
Au cours de ce chapitre, nous avons montré sur deux exemples quelles étaient les réactions secondaires engendrées par la présence de NO dissous durant la radiolyse d'hydrocarbures. Ces réactions ont pu être interprétées par l'action de NO sur les radicaux libres issus de la radiolyse et par l'évolution ultérieure des produits nitrosés formés.

Dans le cas du cumène, nos résultats montrent une réaction en chaîne dont le maillon est:



L'étape (13) résulterait de la présence d'une liaison $\text{C}-\text{N}$ particulièrement fragile dans cet hydrocarbure.

Dans le cas du cyclohexane, nos résultats ont été interprétés par la formation de radicaux $[R NO (NO)_2]$, sous les composés $R NO$ et leurs molécules de NO , qui se décomposent suivant trois processus moléculaires:



Les probabilités respectives des trois modes de décomposition de la réaction (17) sont respectivement :

$$\begin{cases} \alpha = 0,63 \\ \beta = 0,12 \\ \gamma = 0,25 \end{cases}$$

L'ensemble de ces résultats indique que la réaction la plus probable des composés nitrogés en solution, en présence de NO même en faible concentration (de l'ordre de 10^{-3} M) est l'étape initiale (12). Cette réaction n'exige probablement qu'une énergie d'activation très faible, comme l'indique la réaction observée par BURNELL (13) entre le chlorocyclohexane et NO à $-80^\circ C$. Suivant la nature du solvant, la réaction (12) pourrait entraîner les réactions (16) et (17) ou, dans certains solvants favorables à l'hydrogène, de la réaction (13) amorçant une chaîne, ce qui conduit à une sensibilisation du solvant vis-à-vis du rayonnement.

(*) Nous avons admis ici deux étapes bimoléculaires consécutives (12) et (16) plutôt qu'une seule étape trimoléculaire (comme dans le schéma de la p. 38, réaction (3b)), par analogie avec les étapes (12) et (13) écrites pour le cumène. Cette écriture ne modifie pas la cinétique de la réaction entre $C_6H_{11}NO$ et NO , sous réserve de l'état stationnaire de $[R NO \cdot NO]$. Rappelons également que d'après les résultats de BURNELL (13), les réactions (12) et (16) doivent s'écrire sous la forme d'équilibres.

CHAPITRE IV

RADIOLYSE DE CYCLOHEXANE GAZEUX EN PRESENCE ET EN ABSENCE DE NO

INTRODUCTION

Le travail décrit dans ce chapitre comportait initialement un double but: d'une part, rechercher si les réactions des composés R NO observées en phase liquide se produisent également en phase gazeuse, d'autre part étudier de manière approfondie la radiolyse du cyclohexane gazeux dans la mesure où ces réactions secondaires peuvent être éliminées, comme le suggèrent les travaux de plusieurs auteurs⁽⁵⁾⁽⁶⁾. L'exposé sera donc divisé en deux parties :

- Dans la première partie, nous décrirons l'étude de la radiolyse du cyclohexane gazeux en présence de différentes concentrations de NO. Cette étude nous permettra de déterminer l'efficacité de NO comme intercepteur et de connaître l'évolution ultérieure des produits nitrosés formés; les résultats qui en découlent nous conduiront à définir des conditions optimales pour l'utilisation de NO.

- Dans la seconde partie, nous décrirons l'étude détaillée de la radiolyse du cyclohexane gazeux en l'absence et en présence de NO. Cette étude a été effectuée principalement en déterminant la composition isotopique des produits de la radiolyse de mélanges $\text{cy-C}_6\text{H}_{12}$ + $\text{Cy-C}_6\text{D}_{12}$.

I - EFFICACITE DE NO COMME INTERCEPTEUR DE RADICAUX ET REACTIONS SECONDAIRES DES PRODUITS NITROSES, AVEC NO SOUS DIFFERENTES CONCENTRATIONS

Dans cette étude, nous avons travaillé constamment sous la même pression de cyclohexane gazeux ($p \text{ C}_6\text{H}_{12} = 270 \text{ mm Hg}$ à 50°C , soit $\text{C}_6\text{H}_{12} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l}$) et nous exprimerons la concentration en oxyde azotique par rapport à celle de la vapeur de cyclohexane.

A. NO $\approx$ 0,1 mole %

Des analyses par spectrométrie de masse ont été effectuées afin de comparer les rendements des produits formés en absence et en présence de NO^(*).

(*) Nous n'avons pas effectué de détermination absolue des rendements, mais seulement une comparaison des quantités de produits formés sur des échantillons irradiés aux mêmes doses, en l'absence et en présence de NO.

Ces analyses montrent que le rendement d'hydrogène n'est pas modifié par NO dans la limite de précision des mesures ($\approx 10\%$ en valeur relative).

Par contre, en présence d'oxyde azotique, l'éthane disparaît des produits de radiolyse du cyclohexane; il apparaît alors des ions de masse $\frac{m}{e} = 45$ qui ne peuvent être identifiés qu'à CH_3NO^+ .

Discussion

Ces résultats indiquent que, sous une concentration de 0,1 mole %, NO intercepte les radicaux méthyle mais ne capte pas efficacement les atomes H. En effet, comme nous le verrons, la concordance entre la diminution du rendement d'hydrogène observée en présence de 2,6 mole % de NO et le rendement de N_2O obtenu ainsi que l'important effet isotopique qu'on observe sur les parties des rendements de H_2 , D_2 et HD interceptées par NO lors de la radiolyse de mélanges cy- C_6H_{12} + cy- C_6D_{12} + 2,6 % de NO (cf Tableau IV,1) indiquent qu'une fraction importante de

TABLEAU IV,1

Produit	Composition isotopique	Mélange cy- C_6H_{12} + cy- C_6D_{12}	Mélange cy- C_6H_{12} + cy- C_6D_{12} + 2,6 % NO	Rendement intercepté par NO
Hydrogène	H_2	2,1 ($\pm 0,15$)	0,64 ($\pm 0,07$)	1,46
	HD	0,74 ($\pm 0,03$)	0,33 ($\pm 0,03$)	0,41
	D_2	0,40 ($\pm 0,02$)	0,37 ($\pm 0,03$)	0,03
<u>Rendements des différentes espèces isotopiques d'hydrogène dans la radiolyse de mélanges gazeux de cyclohexanes isotopiques</u>				

l'hydrogène est issue de processus radicalaires faisant intervenir des atomes H ou D. De même, la composition isotopique de l'éthane formé dans la radiolyse des mélanges cy- C_6H_{12} + cy- C_6D_{12} (cf Tableau IV,2, p.suivante) indique qu'une fraction importante de ce produit résulte de la recombinaison de radicaux méthyle.

Le fait que NO n'intercepte pas les atomes H, sous une concentration de 0,1 mole %, s'interprète aisément. En effet, l'association des atomes H avec NO, $\text{H} + \text{NO} (+\text{M}) \xrightarrow{k_1} \text{HNO} (+\text{M})$, est une réaction du 3ème ordre en phase gazeuse sous une pression de quelques mm de mercure⁽¹⁵⁵⁾ et la constante de vitesse de cette réaction (lorsque $\text{M} \equiv \text{H}_2$) est :

$$k_1(\text{H}_2) = 4,8 \cdot 10^9 \text{ l}^2 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}, \text{ à } 21^\circ \text{ C}$$

TABLEAU IV, 2

Produit	Composition isotopique	Mélange cy-C ₆ H ₁₂ +cy-C ₆ D ₁₂	Mélange cy-C ₆ H ₁₂ + cy-C ₆ D ₁₂ + 2,6 % NO	Rendement intercepté par NO
Méthane	CH ₄	0,14 (± 0,03)	0,035 (± 0,004)	0,105
	CH ₃ D	0,0107 (± 0,0007)	0,0098 (± 0,0010)	0,0009
	CD ₃ H	0,06 (± 0,02)	0,0060 (± 0,0006)	0,054
	CD ₄	0,027 (± 0,004)	0,020 (± 0,003)	0,007
Ethane	C ₂ H ₆	0,15 (± 0,03)	0,034 (± 0,007)	0,116
	C ₂ H ₅ D	—	0,0035 (±0,0015)	0,00
	C ₂ H ₃ D ₃	0,0084 (± 0,0004)	0,000	0,008
	C ₂ D ₅ H	0,022 (± 0,007)	0,0073 (± 0,0005)	0,0147
	C ₂ D ₆	0,013 (± 0,002)	0,0077 (± 0,0010)	0,0053
Propane	C ₃ H ₈	0,50 (± 0,15)	0,041 (± 0,007)	0,46
	C ₃ H ₇ D	0,025 (± 0,010)	0,0102 (±0,0006)	0,015
	C ₃ H ₆ D ₂	—	0,0085 (± 0,0004)	—
	C ₃ D ₅ H ₃	0,012 (± 0,002)	0,000	0,012
	C ₃ D ₆ H ₂	0,026 (± 0,005)	0,010 (± 0,003)	0,016
	C ₃ D ₇ H	0,017 (± 0,001)	0,0088 (± 0,0005)	0,0082
	C ₃ D ₈	0,0206 (± 0,0002)	0,0108 (± 0,0009)	0,0098
<u>Rendements des différentes espèces isotopiques de méthane, d'éthane et de propane formées dans la radiolyse de mélanges gazeux de cyclohexanes isotopiques</u>				

Si l'efficacité du cyclohexane comme 3ème corps était identique à celle de l'hydrogène, nous aurions à 50° C et sous la pression utilisée :

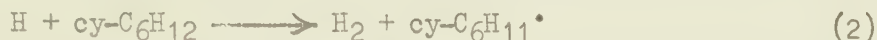
$$k_1(\text{C}_6\text{H}_{12})[\text{C}_6\text{H}_{12}] = 5.10^7 \text{ l M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Cette valeur doit cependant être considérée comme un minimum, l'efficacité du cyclohexane pouvant être supérieure d'un facteur 10 ou plus à celle de l'hydrogène⁽¹⁵⁶⁾. Par ailleurs, on peut admettre comme valeur maximum de k_1 une constante

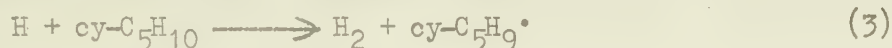
de vitesse d'association du 2ème ordre, égale à celle de CH_3 et de NO ($k_{\text{CH}_3} + \text{NO} = 6,3 \cdot 10^8 \text{ l M}^{-1} \text{s}^{-1}$ à 25°C (67)). On obtient ainsi

$$5 \cdot 10^7 \text{ l M}^{-1} \text{s}^{-1} \leq k_1 \leq 6 \cdot 10^8 \text{ l M}^{-1} \text{s}^{-1}$$

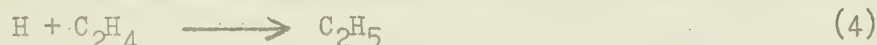
Examinons maintenant la réaction compétitive d'arrachement d'hydrogène sur le cyclohexane:



La constante de vitesse de la réaction analogue:



déterminée (157) par comparaison avec celle de la réaction d'addition



est

$$k_3 = 1,7 \cdot 10^6 \text{ l mole}^{-1} \text{s}^{-1} \quad \text{à } 25^\circ \text{C}$$

en prenant $k_4 = 2 \cdot 10^8 \text{ l mole}^{-1} \text{s}^{-1}$ (158). En admettant que les coefficients d'Arrhénius des réactions (2) et (3) sont identiques et connaissant les énergies d'activation de ces deux réactions ($E^\ddagger_2 = 8 \text{ kcal/mole}$ et $E^\ddagger_3 = 7,5 \text{ kcal/mole}$ (159)), on obtient :

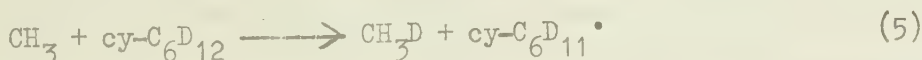
$$k_2 = 2,1 \cdot 10^6 \text{ l mole}^{-1} \text{s}^{-1} \quad \text{à } 50^\circ \text{C}$$

Le rapport des concentrations $\frac{[\text{NO}]}{[\text{C}_6\text{H}_{12}]}$ étant égal à 10^{-3} , on voit que la réaction d'interception (1) est lente par rapport à la réaction d'arrachement (2) et probablement négligeable.

B. NO $\curvearrowright$ 2,6 mole %

1) Efficacité de NO comme intercepteur

La composition isotopique des produits en C_1 , C_2 et C_3 , formés lors de la radiolyse des mélanges $\text{cy-C}_6\text{H}_{12} + \text{cy-C}_6\text{D}_{12}$ en l'absence et en présence de NO, montre (cf Tableau IV,2) que la formation des produits issus de recombinaisons radicalaires, tels que CH_3CD_3 et $\text{C}_2\text{D}_5\text{CH}_3$ est complètement inhibée par NO sous cette concentration. Les produits de composition isotopique mixte, tels que CH_3D , $\text{C}_2\text{H}_5\text{D}$ et $\text{C}_3\text{H}_7\text{D}$, qui continuent à être formés en présence de NO bien qu'avec un rendement plus faible, ne peuvent pas être attribués à des réactions radicalaires d'arrachement d'hydrogène telles que:



En effet, la constante de vitesse de cette réaction, déterminée (160) par comparaison avec celle de la recombinaison des radicaux méthyle (68) est:

$$k(\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_{12}) = 3,8 \cdot 10^2 \text{ l mole}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad \text{à } 50^\circ \text{ C}$$

tandis que la constante de vitesse d'association de $\text{CH}_3^\bullet$ avec NO est (67) :

$$k(\text{CH}_3 + \text{NO}) = 6 \cdot 10^8 \text{ l mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Ainsi l'apparition de méthane, d'éthane et de propane monodeutériés en présence de NO doit être attribuée à des réactions non radicalaires ou à des réactions de radicaux portant un excès d'énergie cinétique.

Par ailleurs, la formation de dicyclohexyle est totalement inhibée en présence de NO sous cette concentration ($G(\text{C}_6\text{H}_{11})_2 \leq 3 \cdot 10^{-3}$ au lieu de $G(\text{C}_6\text{H}_{11})_2 = 0,64 \pm 0,13$ en l'absence de NO).

Enfin, le rendement global d'hydrogène décroît de la valeur $4,2 \pm 0,2$ à $1,8 \pm 0,1$ ($-\Delta G(\text{H}_2) = 2,4 \pm 0,3$) tandis que les rendements des trois espèces isotopiques d'hydrogène, formées dans la radiolyse de mélanges équimoléculaires $\text{cy-C}_6\text{H}_{12} + \text{cy-C}_6\text{D}_{12}$, prennent les valeurs reportées sur le tableau (IV,1).

Comparons la somme des parties interceptables des rendements des trois espèces d'hydrogène, $-\Delta G(\text{H}_2 + \text{HD} + \text{D}_2) = 1,9 \pm 0,3$, avec le rendement de N_2O obtenu dans les mêmes expériences

$$G \text{ N}_2\text{O} = 0,69 \pm 0,06$$

Nous pouvons considérer, d'après nos résultats sur le système cyclohexane liquide + NO, que, sous la concentration de NO utilisée ($3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$), le seul produit résultant de la capture d'atomes H thermiques par NO est N_2O , suivant la réaction



En effet, la réaction compétitive :



devient négligeable par rapport à la réaction (9) pour une concentration de NO de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. On peut alors admettre

$$G \text{ N}_2\text{O} \approx \frac{1}{2} G \text{ H}$$

d'où, d'après notre rendement de N_2O ,

$$G(\text{H} + \text{D}) = 1,4 \pm 0,12$$

Cette valeur est un peu inférieure à la diminution globale du rendement d'hydrogène, $-\Delta G(\text{H}_2 + \text{HD} + \text{D}_2) = 1,9$ que nous avons observée: cette légère différence peut constituer l'indication d'autres processus d'inhibition de la formation d'hydrogène par NO ou d'autres réactions des entités H NO.

Notons qu'en présence d'un intercepteur tel que I_2 , THEARD⁽¹⁶¹⁾ observait une décroissance de $G(H_2)$ qu'il attribuait à la fois à l'interception des atomes H et à la capture des électrons thermiques dans les proportions suivantes :

$$\begin{cases} -\Delta G(H_2)_H = 1,5 \\ -\Delta G(H_2)_{e-} = 1,5 \end{cases}$$

2) Réactions secondaires des produits nitrosés formés

Ainsi que nous l'avons montré dans le chapitre III, la formation d'azote au cours de la radiolyse en présence d'oxyde azotique constitue l'indication majeure des réactions secondaires se produisant entre NO et les composés nitrosés.

Or, dans l'étude des mélanges gazeux de cyclohexanes isotopiques en présence de 2,6 % de NO, nous avons observé une formation d'azote et une consommation de NO proportionnelles à la dose et correspondant aux rendements

$$\begin{cases} G N_2 = 5 \pm 1,5 \\ G(-NO) = 11 \pm 2 \end{cases}$$

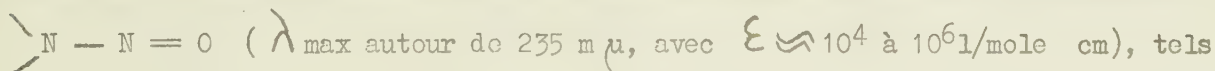
qui ne peuvent pas être attribués à la radiolyse directe de NO⁽¹⁶²⁾.

Par ailleurs, nous n'avons observé la présence ni d'oxydes supérieurs de l'azote, tels que NO₂, H₂O₃ ou H₂O₄, ni de NO₂H lors des analyses par spectrométrie de masse que nous avons effectuées^(*).

Enfin, le spectre d'absorption U.V. de la fraction liquide à 20° C, demeurant après évacuation de tous les produits volatils à -80° C, montre deux maxima à 232 m μ et à 210 m μ (cf Fig.IV,1).

La bande située à 210 m μ peut être attribuée à des oximes^(63b), R-CH=NOH.

Quant à la bande située à 232 m μ , il semble difficile de l'attribuer à un composé déterminé. Notons d'abord qu'elle ne peut provenir d'aucun composé comportant un groupement nitré (NO₂), nitrite (O NO) ou nitrate (O NO₂) lié à un atome de carbone⁽¹⁶⁴⁾. Par contre, elle se situe sensiblement à la même longueur d'onde que la bande caractéristique de nombreux composés possédant un groupement



(*) Ces produits sont néanmoins très difficiles à analyser⁽¹⁶³⁾ et peuvent être non décelables en petite quantité ($G \leq 2$).

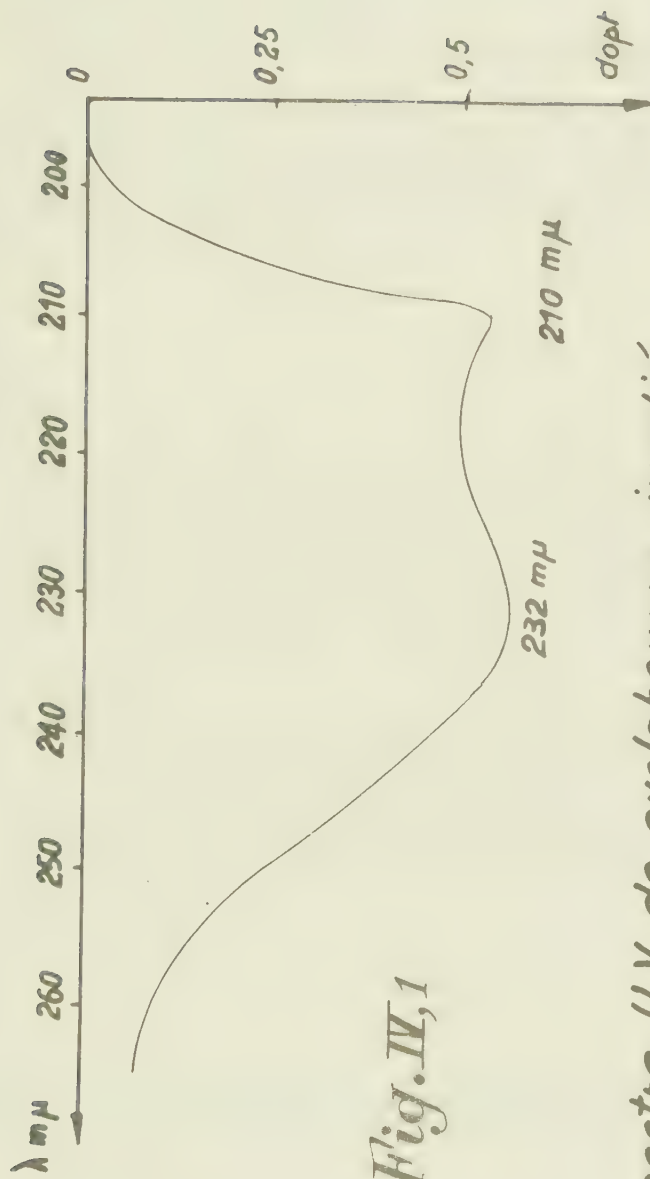


Fig. IV, 1

Spectre U.V. de cyclohexane irradié
en présence de 2,6 mole % de NO
(Dose reçue: 2,270²⁰ cv/g)

que les nitrosamines $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ N-N=O \\ \diagup \\ R' \end{matrix}$ (164)(165), les nitramines $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ N-NO_2 \\ \diagup \\ R' \end{matrix}$ (164)(166) et les N-nitroso, N-alkyl hydroxylamines $\begin{matrix} HO \\ \diagdown \\ N-N=O \\ \diagup \\ R \end{matrix}$ (124)(167), ainsi que leurs esters $\begin{matrix} R'O \\ \diagdown \\ N-N=O \\ \diagup \\ R \end{matrix}$ (164). Par ailleurs, cette absorption est tellement forte ($d_{opt} \approx 0,5$ pour une dose de $2,2 \cdot 10^{20}$ eV/g, après une dilution de 30 fois en volume) qu'on est obligé d'admettre que le composé correspondant à un coefficient d'extinction supérieur ou égal à 10^4 l/mole.cm pour que le rendement correspondant soit compatible avec le rendement de disparition de NO et les rendements de N_2 et N_2O obtenus.

C. NO $\approx$ 11 mole %

Le rendement d'hydrogène décroît de $1,8 \pm 0,1$ à $1,47 \pm 0,07$ quand on augmente la concentration de NO de 2,6 à 11 mole %. Cette décroissance peut résulter de l'action de NO sur des précurseurs des atomes H⁽¹⁶¹⁾⁽¹⁶⁸⁾, tels que les ions $C_6H_{12}^+$, soit par transfert de charge de ces ions sur NO, soit par diminution de la probabilité de neutralisation dissociative $C_6H_{12}^+ + e^- \longrightarrow C_6H_{11} + H$ du fait de la capture des électrons thermiques par NO (cf Chap.I, p.9)

Par ailleurs, nous avons observé une formation d'azote proportionnelle à la dose absorbée, correspondant à un rendement $G(N_2) = 13 \pm 1,5^{(*)}$ nettement supérieur au rendement en azote obtenu en présence de 2,6 % de NO ainsi qu'au rendement en radicaux hydrocarbonés ($G R^* \approx 3$ d'après nos résultats sur la radiolyse de mélanges isotopiques de cyclohexane en présence et en l'absence de NO et d'après l'étude de THEARD⁽¹⁶¹⁾ en présence d'iode).

D. DISCUSSION

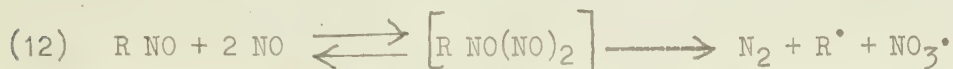
Les résultats précédents montrent que, sous une concentration de 2,6 mole %, NO intercepte tous les radicaux hydrocarbonés^(**) et les atomes H^(H) thermiques.

(*) La radiolyse directe de NO, en supposant que l'énergie qu'il absorbe soit proportionnelle à sa fraction électronique, conduirait à ⁽¹⁶²⁾

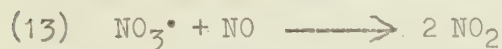
$$G_{NO}(N_2) = 0,24$$

(**) Excepté les radicaux éthyne C_2H^* comme nous le verrons plus loin.

D'autre part, la valeur importante du rendement en azote, obtenu quand la concentration de NO atteint 11 mole %, indique la possibilité d'une réaction en chaîne entre NO et les composés R NO. Une telle réaction en chaîne, d'après les résultats de CHRISTIE & coll. (143)(169)(170) et de STRAUZ & GUNNING (171), peut être attribuée aux réactions invoquées primitivement par BROWN (77):



qui constitueraient le maillon de la chaîne, les réactions de terminaison étant



En effet, CHRISTIE & coll. ont étudié les réactions thermonucléaires à 25° C de plusieurs nitrosoalkanes en présence d'un grand excès de NO et ils observaient la disparition de NO et la formation de NO₂ suivant une réaction en chaîne; l'ordre de la réaction produisant NO₂ était 1 par rapport à R NO et 2 par rapport à NO. Par ailleurs, STRAUZ & GUNNING, étudiant la photosensibilisation de la dissociation d'hydrocarbures saturés par le mélange Hg + NO, ont observé une production en chaîne d'azote résultant d'une réaction entre NO et les radicaux R[•] formés dans le processus primaire :



Enfin, les résultats de ces deux groupes d'auteurs indiquaient que la réaction (12) entre R NO et NO devait s'écrire sous la forme de deux étapes bimoléculaires consécutives dont l'une au moins est un équilibre.

Cependant, il est facile de voir (135) que dans le schéma constitué par les réactions (11), (12), (13) et (14), la vitesse de formation de N₂ à l'état stationnaire est indépendante de la concentration de NO. Or WODETZKI et coll. (172), en accord avec nos résultats, ont observé lors d'une étude récente sur la radiolyse d'éthane en présence de 3 % de NO un accroissement important du rendement en azote formé (de 3,3 à 45), ainsi que l'apparition simultanée de NO₂, quand la densité gazeuse augmente de 10⁻³ g/cm³ à 7,5.10⁻² g/cm³. Un tel accroissement du rendement de N₂, analogue à celui que nous avons observé en présence de concentrations croissantes de NO, conduit donc à admettre que la réaction (12) est en compétition avec une autre réaction de disparition de R NO, qui serait indépendante de la concentration de NO ou en tout cas d'ordre inférieur à celui de la réaction (12) conduisant à N₂.

Cette réaction pourrait être une isomérisation en oxime sur les parois de l'ampoule d'irradiation. En effet, alors que cette isomérisation en phase homogène a une énergie d'activation (E[‡] ≈ 35 à 40 kcal/mole (69)) trop élevée pour entrer

en compétition avec la réaction (12), une isomérisation sur les parois dont l'énergie d'activation serait nettement plus faible⁽⁷⁰⁾ pourrait être suffisamment rapide pour entrer en compétition avec la réaction (12) sous certaines concentrations de NO. C'est ce qu'indique un travail de CHRISTIE & Coll.⁽¹⁴³⁾ sur les composés CH_3NO .

Ces auteurs ont observé une autre réaction de disparition de CH_3NO différente de la réaction (12), du premier ordre par rapport au nitrosométhane, qu'ils ont attribuée à une isomérisation en oxime et dont la constante de vitesse est

$$k_1 = 2,45 \exp \left(- \frac{7700}{RT} \right) \text{ sec}^{-1}$$

Les faibles valeurs du coefficient d'Arrhénius et de l'énergie d'activation indiquent une réaction en phase hétérogène. A 50°C , cette constante de vitesse devient $k_1 = 2.10^{-5} \text{sec}^{-1}$. Or, d'après la valeur de la constante de vitesse de la réaction (12) déterminée par les mêmes auteurs⁽¹⁴³⁾ ($k_{12} = 2,6 \exp \frac{1800}{RT} \text{ l}^2 \text{mole}^{-2} \text{s}^{-1}$), on obtient à 50°C , sous une concentration de 2,6 mole % de NO:

$$k_{12} [\text{NO}]^2 = 3,8.10^{-6} \text{s}^{-1}$$

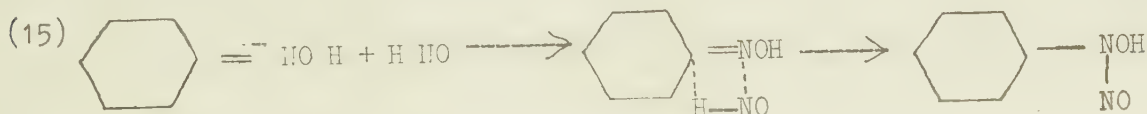
tandis que sous une concentration de 11 mole % de NO, on a

$$k_{12} [\text{NO}]^2 = 9.10^{-5} \text{s}^{-1}$$

Dans le premier cas, l'isomérisation en oxime est donc prépondérante, tandis que dans le deuxième cas, la réaction (12) devient légèrement plus rapide que l'isomérisation en oxime.

Cette interprétation permet de rendre compte de l'accroissement rapide du rendement de formation de N_2 avec la concentration de NO. Elle semble corroborée par le fait que les parois peuvent jouer un rôle important dans la radiolyse en phase gazeuse⁽¹⁷³⁾; en effet, la totalité de la décomposition induite par le rayonnement provient des électrons arrachés aux parois et l'irradiation des parois peut créer des sites favorisant certaines réactions en surface. Néanmoins, une étude en fonction de la pression et du rapport $\frac{\text{surface}}{\text{volume}}$ serait nécessaire pour confirmer cette hypothèse.

La bande d'absorption U.V. des échantillons irradiés située à 232 m μ peut alors être attribuée à une N-nitrosohydroxylamine formée soit par fixation de HNO sur une oxime, suivant



soit par association de HNO avec les composés RNO (cf Chap.III, p.39).

Au cours de cette discussion sur l'origine de l'azote formé, nous avons négligé l'intervention possible de réactions ioniques. Notons tout d'abord que nous n'avons observé par spectrométrie de masse (cf Chap.V) aucune réaction ion-

molécule entre le cyclohexane et NO autre que des réactions de transfert de charge. D'autre part, la capture des électrons thermiques par NO, si l'on admet que le seul mode d'attachement est la réaction de réarrangement⁽⁴³⁾ :



et que les atomes d'azote réagissent suivant⁽¹⁷⁴⁾:



conduit à un rendement en N_2 au plus égal au rendement en électrons, $G(e^-) \approx 4$ (en prenant $W \approx 25$ eV⁽¹⁷⁵⁾). Or ce rendement serait insuffisant pour rendre compte de la formation d'azote observée en présence de 11 mole % de NO ($G(N_2) = 13 \pm 1,5$).

Enfin, la réaction de transfert de charge exothermique



peut accroître dans une proportion importante le pourcentage d'ions NO^+ . Une partie du processus de recombinaison des charges pourrait alors s'écrire sous la forme



où l'énergie d'excitation de NO^* est inférieure ou égale à la différence entre le potentiel d'ionisation de NO (P.I.NO = 9,25 eV⁽⁴⁸⁾) et l'affinité électronique de NO_2 . Si l'on admet pour cette dernière une valeur supérieure à 3,8 eV⁽¹⁷⁶⁾, cette différence est donc inférieure à l'énergie de dissociation de NO ($D(N-O) = 6,3$ eV^(40 a)).

Comparons maintenant ces résultats à ceux que nous avons obtenus dans le système cyclohexane liquide + NO, où la production d'azote observée résultait d'une décomposition moléculaire du complexe $[R NO(NO)_2]$. La stabilisation d'un tel complexe et l'absence de réaction en chaîne en phase liquide pouvait soit provenir de l'état physique du milieu, soit être caractéristique du cyclohexane ((il est facile de voir, en effet, sur des modèles moléculaires que la cyclisation du complexe $[C_6H_{11}NO(NO)_2]$ est particulièrement aisée). Or les résultats que nous avons obtenus en phase gazeuse, en accord avec ceux de plusieurs auteurs concernant d'autres hydrocarbures que le cyclohexane, montrent qu'une réaction en chaîne génératrice d'azote, résultant d'une décomposition radicalaire de l'entité $[R NO(NO)_2]$, peut se développer dans le cyclohexane sous certaines concentrations de NO. Nous ne retiendrons par conséquent que l'intervention de l'état physique du milieu; cette hypothèse s'accorde avec la restitution de radicaux libres, observée uniquement en phase gazeuse, à partir de certains complexes d'addition de radicaux sur des molécules insaturées⁽¹⁷⁷⁾, lesquels sont stables en solution.

On peut supposer que le complexe $[R NO(NO)_2]$, excité vibrationnellement au moment de sa formation, est rapidement désactivé par collision à l'état liquide, où la fréquence des collisions est de l'ordre de $10^{13} s^{-1}$, alors qu'à l'état gazeux, à la pression sous laquelle nous avons travaillé, la fréquence des collisions étant seulement de l'ordre de $4 \cdot 10^9 s^{-1}$, une décomposition radicalaire aura le temps de se produire avant que la désactivation intervienne.

II - RADIOLYSE DU CYCLOHEXANE GAZEUX EN L'ABSENCE ET EN PRESENCE DE 2,6 MOLE % DE NO

Les résultats décrits dans la première partie de ce chapitre ont montré que l'introduction de NO sous cette concentration permettait d'intercepter les radicaux formés sans l'intervention de réactions secondaires gênantes. L'étude d'un mélange cyclohexane + 2,6 mole % de NO devrait donc permettre de déterminer la contribution des processus radicalaires dans la radiolyse du cyclohexane gazeux et ainsi d'élucider certains mécanismes de cette radiolyse.

A. Radiolyse du cyclohexane en l'absence de NO

Les différents produits formés au cours de la radiolyse ont été identifiés et mesurés par chromatographie gazeuse (cf Chap.II) après avoir été préalablement séparés en plusieurs fractions à l'aide de mélanges réfrigérants (*).

1) Produits volatils à -196° C

Cette fraction contient essentiellement l'hydrogène, de rendement $G(H_2) = 4,2 \pm 0,2$, et une partie du méthane.

2) Produits volatils à -80° C

Cette fraction comporte, en plus de l'hydrogène, le méthane, l'éthane, l'éthylène, dont les rendements (cf Tableau IV,3) sont indépendants de la dose pour des doses inférieures à 3.10^{20} eV/g, et une partie plus ou moins importante de composés moins volatils.

3) Produits volatils à -10° C

Ils comprennent, en plus des produits précédents, l'acétylène, le propane, le propylène, le butane et les butènes. Ces composés ont été analysés sous deux conditions différentes, afin de séparer le plus complètement possible tous les

(*) Seule la fraction la plus volatile, collectée lors d'un fractionnement dans un mélange réfrigérant donné, était analysée quantitativement. En effet, nous avons toujours observé l'entraînement de produits moins volatils qui devraient rester piégés à la température de fractionnement; et cet entraînement conduisait à des erreurs importantes dans la détermination des rendements de ces produits quand ils étaient collectés lors d'un nouveau fractionnement à température plus élevée.

TABLEAU IV,3

Rendements en produits (déterminés par chromatographie gazeuse)

dans la radiolyse du cyclohexane gazeux, en l'absence de NO

Produits	Rendements par 100 eV absorbés	Rendements équivalents en hydrogène
H ₂	4,2 ± 0,2	
CH ₄	0,20 ± 0,01	- 0,20
C ₂ H ₆	0,19 ± 0,01	- 0,19
C ₂ H ₄	0,97 ± 0,05	0
C ₂ H ₂	0,18 ± 0,02	+ 0,18
C ₃ H ₈	0,48 ± 0,05	- 0,48
C ₃ H ₆	0,24 ± 0,02	0
Allène (CH ₂ =C=CH ₂)	≈ 0,01	≈ 0,01
iso-C ₄ H ₁₀	0,25 ± 0,02	- 0,25
n- C ₄ H ₁₀	0,10 ± 0,01	- 0,10
1-Butène	0,028 ± 0,006	0
2-Butène (cis + trans)	0,039 ± 0,004	0
1,3 Butadiène	≈ 0,04	≈ 0,04
Pentano	traces	
dicyclohexyle	0,64 ± 0,13	+ 0,64
cyclohexène	0,56 ± 0,10	+ 0,56
Hydrogène équivalent total		+ 0,2

produits présents (cf Chap.II), ce qui nous a permis de mettre en évidence la présence de petites quantités d'allène et de butadiène ainsi que des traces de pentane et de cyclopropane (cf Tableau IV,3).

Les rendements d'acétylène, de propylène et des butènes sont indépendants de la dose pour des doses inférieures à 10^{20} eV/g.

4) Produits liquides à la température ambiante

Parmi ces produits, seuls le cyclohexène et le dicyclohexyle ont été mesurés.

Le rendement de dicyclohexyle, $G(C_6H_{11})_2 = 0,64 \pm 0,13$, est indépendant de la dose jusqu'à des doses aussi élevées que $9 \cdot 10^{20}$ eV/g.

Le rendement de cyclohexène, par contre, décroît quand la dose augmente. D'après les concentrations de cyclohexène que nous avons obtenues pour les plus faibles doses(*), on obtient un rendement initial $G_{\text{cy-C}_6\text{H}_{10}} = 0,56 \pm 0,10$ qui, cependant, est probablement inférieur au rendement "initial" effectif de cyclohexène.

5) Bilan matériel des produits formés

Les rendements en hydrogène équivalents à chaque produit P formé (suivant l'égalité $C_6H_{12} = [H_2]_{\text{eq}} + P$), reproduits sur le Tableau IV,3, ont pour somme $G(H_2 \text{ équivalent})_{\text{total}} = 0,2$, valeur nettement inférieure au rendement d'hydrogène observé.

Un excès d'hydrogène encore plus élevé a été obtenu par d'autres auteurs (cf Tableau IV,12). Cependant, un excès d'hydrogène beaucoup plus faible a généralement été observé dans la radiolyse du cyclohexane liquide⁽⁹⁷⁾⁽⁹⁸⁾. Celui-ci est généralement attribué, en phase gazeuse, à la formation par des réactions ion-molécule de polymères non-identifiés⁽¹⁶⁸⁾⁽¹⁷⁸⁾. Nous verrons dans la discussion générale que cette interprétation est également en accord avec nos résultats.

(*) Nous n'avons pas pu effectuer d'analyses du cyclohexène pour des doses inférieures à $5 \cdot 10^{19}$ eV/g à cause des difficultés de séparation de très petites quantités de cyclohexène dans le cyclohexane.

(**) Bien que nous n'ayons pas analysé tous les produits liquides à la température ambiante, les travaux d'autres auteurs sur la radiolyse du cyclohexane gazeux⁽¹⁶¹⁾⁽¹⁷⁸⁾ indiquent que les produits à nombre de carbone inférieur à 12, différents du cyclohexène, ne sont formés qu'avec un rendement très faible.

B. Radiolyse du cyclohexane en présence de NO

Si l'on compare les rendements des différents produits obtenus en l'absence et en présence de NO (cf Tableau IV,4), on voit que, parmi les produits de fragmentation du cycle, la formation de produits insaturés -tels que l'acétylène et l'éthylène - n'est pas modifiée par la présence de NO, tandis que la formation de produits saturés -tels que l'éthane et le propane - est fortement diminuée.

TABLEAU IV,4

Rendements des produits formés dans la radiolyse de $\text{cy-C}_6\text{H}_{12}$ gazeux en l'absence et en présence de NO

Produits	Rendements en l'absence de NO	Rendements en présence de 2,6 % de NO
H_2	$4,2 \pm 0,2$	$1,77 \pm 0,10$
C_2H_6	$0,19 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,01$
C_2H_4	$0,97 \pm 0,05$	$0,97 \pm 0,10$
C_2H_2	$0,18 \pm 0,02$	$0,21 \pm 0,04$
C_3H_8	$0,48 \pm 0,05$	$0,15 \pm 0,04$
$(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$	$0,64 \pm 0,13$	$\leq 3 \cdot 10^{-3}$
$\text{cy-C}_6\text{H}_{10}$	$0,56 \pm 0,10$	$0,75 \pm 0,10$

Par ailleurs, nous observons une augmentation de la formation de cyclohexène en présence de NO ($G \text{ cy-C}_6\text{H}_{10} = 7,5 \pm 0,10$) qui apparaît nettement en comparant les concentrations de cyclohexène, obtenues sur des échantillons irradiés aux mêmes doses, en l'absence et en présence de NO; de plus, aux doses sous lesquelles nous avons travaillé (inférieures à $4,3 \cdot 10^{20}$ eV/g), il n'y a pas de diminution sensible du rendement de cyclohexène avec la dose.

C. Radiolyse de mélanges isotopiques de cyclohexanes en l'absence et en présence de NO

Au cours de cette étude sur la radiolyse de mélanges équimoléculaires de cyclohexane et de cyclohexane- d_{12} , nous avons analysé par spectrométrie de masse l'hydrogène formé, d'une part, et les principaux produits en C_1 , C_2 et C_3 , d'autre part, séparés préalablement en trois fractions par chromatographie gazeuse. Le bon accord (cf Tableau IV,5) entre les déterminations indépendantes du rendement

TABLEAU IV,5

Comparaison des rendements obtenus par spectrométrie de masse et par chromatographie gazeuse dans la radiolyse de mélanges

gazeux cy-C₆H₁₂ + cy-C₆D₁₂

	Ethane	Ethylène	Acétylène	Propane	Propylène
Rendements obtenus par chromatographie en absence de NO	0,234 ± 0,035	1,5 ± 0,2	0,24 ± 0,04	0,55 ± 0,11	0,39 ± 0,07
Rendements obtenus par spectrométrie de masse en absence de NO	0,19 ± 0,04 + G C ₂ H ₅ D	1,15 ± 0,06	0,170 ± 0,017	0,60 ± 0,17 + G C ₃ H ₆ D ₂	
Rendements obtenus par chromatographie en présence de NO	0,039 ± 0,005	-	0,21 ± 0,04	0,069 ± 0,006	0,42 ± 0,06
Rendements obtenus par spectrométrie de masse en présence de NO	0,052 ± 0,010	0,99 ± 0,14 G C ₂ H ₅ D	0,170 ± 0,024	0,089 ± 0,013	0,272 ± 0,018 + G C ₃ H ₅ D

global de chaque produit par chromatographie gazeuse et par spectrométrie de masse confirme la validité de notre méthode analytique^(*).

Le but d'une telle analyse était :

α) de distinguer d'après leur composition isotopique les produits formés dans un processus monomoléculaire (produits purement hydrogénés ou purement deutériés) de ceux qui résultent de processus bimoléculaires (produits de composition isotopique en partie mixte);

(*) Dans le cas du propylène, les rendements plus élevés obtenus par chromatographie proviennent d'une mauvaise séparation entre le propylène et le butane; la présence de ce dernier dans la même fraction que le propylène est en effet révélée par les spectres de masse.

Les incertitudes indiquées sur les valeurs portées dans les Tableaux (IV,1), (IV,2), (IV,3), (IV,4), (IV,6) et (IV,7) représentent la dispersion des résultats obtenus sous des doses croissantes. L'incertitude réelle est souvent plus élevée, de l'ordre de 20 %.

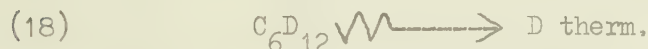
β) de déterminer, d'après l'influence de NO sur les rendements des produits issus de réactions bimoléculaires, la contribution des réactions radicalaires à de tels processus.

Enfin, nous avons également analysé par spectrométrie de masse le résidu non volatil à -80°C qui reste piégé au cours du fractionnement effectué après la radiolyse du mélange $\text{cy-C}_6\text{H}_{12} + \text{cy-C}_6\text{D}_{12}$ en l'absence de NO.

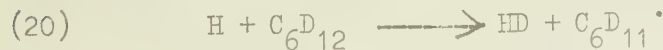
1) Composition isotopique de l'hydrogène

Les rendements des trois espèces isotopiques d'hydrogène sont reportés sur le Tableau IV,1 .

Les valeurs des rendements en l'absence de NO font apparaître un effet isotopique très important. Par ailleurs, la diminution du rendement de chaque espèce d'hydrogène en présence de NO (5ème colonne du Tableau IV,1) peut être attribuée essentiellement à l'interception des atomes H thermiques (cf p.60); la comparaison des valeurs de $-\Delta G(\text{H}_2)$, $-\Delta G(\text{HD})$ et $-\Delta G(\text{D}_2)$ nous permet donc de déterminer, d'une part l'effet isotopique sur la formation primaire des atomes H, d'autre part l'effet isotopique relatif à l'arrachement d'hydrogène du cyclohexane par les atomes H ou D thermiques. En effet, les réactions conduisant à la formation de H_2 , HD et D_2 , par l'intermédiaire d'atomes d'hydrogène thermiques, peuvent s'écrire :



(avec les vitesses respectives ϕ_{17} et ϕ_{18} , où les concentrations égales de C_6H_{12} et C_6D_{12} rentrent dans les constantes ϕ , J étant le débit de dose) et :



Nous poserons $\frac{\phi_{17}}{\phi_{18}} = \alpha$ et $\frac{k_{19}}{k_{20}} \approx \frac{k_{21}}{k_{22}} = \beta$ (*)

(*) L'égalité des rapports des constantes de vitesse $\frac{k_{19}}{k_{20}}$ et $\frac{k_{21}}{k_{22}}$ résulte du travail de HENTZ, CHANG & BURTON⁽¹¹⁶⁾.

On obtient alors pour les vitesses de formation de H_2 , D_2 et HD :

$$\frac{d [H_2]}{dt} = \phi_{17} \gamma \frac{k_{19}}{k_{19} + k_{20}} = \phi_{18} \gamma \frac{\alpha \beta}{1 + \beta}$$

$$\frac{d [D_2]}{dt} = \phi_{18} \gamma \frac{k_{22}}{k_{21} + k_{22}} = \phi_{18} \gamma \frac{1}{1 + \beta}$$

$$\frac{d [HD]}{dt} = \phi_{17} \gamma \frac{k_{20}}{k_{19} + k_{20}} + \phi_{18} \gamma \frac{k_{21}}{k_{21} + k_{22}} = \phi_{18} \gamma \frac{\alpha + \beta}{1 + \beta}$$

Les vitesses de formation de D_2 , HD et H_2 sont respectivement proportionnelles à 1, $\alpha + \beta$ et $\alpha \beta$ et l'on peut écrire

$$\frac{-\Delta G(H_2)}{-\Delta G(D_2)} = \frac{\frac{d [H_2]}{dt}}{\frac{d [D_2]}{dt}} = \alpha \beta = \frac{1,46}{0,03} = 49$$

$$\frac{-\Delta G(HD)}{-\Delta G(D_2)} = \frac{\frac{d [HD]}{dt}}{\frac{d [D_2]}{dt}} = \alpha + \beta = \frac{0,42}{0,03} = 14$$

ce qui conduit pour α et β à la valeur $\alpha = \beta = 7$. Cette valeur de β est en bon accord avec celle qu'on peut déduire des résultats de HENTZ, CHANG & BURTON (116) à notre température d'irradiation ($50^\circ C$) : $\beta = 7,7$.

D'autre part, la valeur de α obtenue ($\alpha = 7$) indique que l'effet isotopique primaire, en radiolyse, est nettement inférieur à celui observé dans la décomposition photosensibilisée par le mercure de C_6H_{12} et C_6D_{12} , où le rapport des constantes de vitesse des réactions analogues à (17) et (18) est égal à 13 (116).

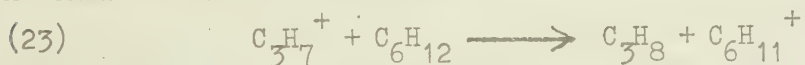
Examinons maintenant la composition isotopique de l'hydrogène en présence de NO . La formation résiduelle de HD observée ne peut être attribuée à la présence d'impuretés isotopiques telles que $cy-C_6D_{11}H$ dans $cy-C_6D_{12}$ (la pureté isotopique de $cy-C_6D_{12}$, mesurée par spectrométrie de masse, est $\frac{D}{D+H} = 0,994$ correspondant à 7,2 % environ de $C_6D_{11}H$). Parmi les processus bimoléculaires qui pourraient rendre compte de sa formation se trouvent les réactions ioniques envisagées par plusieurs auteurs (178)(179) :



Cependant, ni HENGLEIN^(51a) ni nous-même (cf Chap.V) n'avons observé l'apparition d'ion cyclohexane protoné $C_6H_{13}^+$ dans le cyclohexane par spectrométrie de masse; mais à la pression beaucoup plus élevée sous laquelle nous avons travaillé en radiolyse, les ions ont tendance à former des complexes avec les molécules neutres⁽¹⁸⁰⁾ et nous ne pouvons pas exclure des réactions du type



D'autre part, les travaux de BLACHFORD & DYNE⁽¹⁶⁸⁾ et de THEARD⁽¹⁶¹⁾ suggèrent que cette formation résiduelle de HD résulte de réactions d'atomes H ou D "chauds", non interceptables. En effet, la cinétique de l'inhibition de la formation d'hydrogène par le benzène et diverses oléfines dans la radiolyse du cyclohexane gazeux (étudiée par ces auteurs) a permis d'attribuer la diminution du rendement d'hydrogène - observée aux faibles concentrations d'additifs - à la capture des atomes H thermiques; et celle observée aux fortes concentrations d'additifs à la fixation d'ions fragments précurseurs de la formation d'atomes H "chauds" suivant la réaction :



Nous retiendrons cette dernière interprétation. Si l'on admet alors que la formation des différentes espèces d'hydrogène à partir de ces atomes H ou D "chauds" n'est soumise à aucun effet isotopique, les rendements correspondants de H_2 et D_2 sont

$$G D_2 \text{ (D"chauds")} \approx G H_2 \text{ (H "chauds")} \approx \frac{G H D}{2} = 0,16$$

Les rendements de H_2 et D_2 en excès par rapport à cette valeur doivent par suite être attribués à des processus de détachement moléculaire

$$G D_2 \text{ (monomoléculaire)} \approx 0,37 - 0,16 \approx 0,21$$

$$G H_2 \text{ (monomoléculaire)} \approx 0,64 - 0,16 \approx 0,48$$

L'existence de tels processus a été mise en évidence par DYNE & coll.⁽¹⁰⁹⁾⁽¹⁶⁸⁾ dans leurs travaux sur la radiolyse de mélanges gazeux dilués de $cy-C_6D_{12}$ dans

cy-C₆H₁₂ et divers autres alcanes^(*). Les valeurs de GH₂ (monomoléculaire) et G D₂ (monomoléculaire) que nous avons obtenues indiquent un effet isotopique notable dans le processus de détachement moléculaire. Un effet isotopique a également été observé pour la formation monomoléculaire d'hydrogène dans la radiolyse du cyclohexane liquide [G D₂ (monomoléculaire) = 0,32⁽¹⁰⁸⁾ et G H₂ (monomoléculaire) = 1,6⁽¹¹¹⁾] et sur le détachement moléculaire d'hydrogène dans la photolyse à 1236 et 1470 Å de mélanges isotopiques de cyclohexane gazeux^{(52),(**)}.

2) Composition isotopique des produits en C₁, C₂, C₃

Les rendements des différentes espèces isotopiques de chacun de ces produits sont reportés respectivement sur les Tableaux (IV,2) et (IV,6)^(***). D'après leur composition isotopique et l'influence de NO sur leurs rendements, on peut distinguer trois catégories de composés formés.

(*) Ces auteurs obtenaient néanmoins pour le rendement de D₂ rapporté à l'énergie absorbée par cy-C₆D₁₂ seul une valeur ($G_1(D) = 0,8$) nettement supérieure à celle que nous pouvons déduire de nos résultats [$G_1(D) = \frac{0,21}{0,52} = 0,40$ en utilisant la même notation] ; mais ce désaccord concerne également l'ensemble des résultats de ces auteurs par rapport aux nôtres (cf Tableau IV,3 et IV,12) et nous en discuterons à la fin de ce Chapitre.

(**) Néanmoins, ces derniers auteurs n'ont pas recherché si un tel effet isotopique ne pouvait pas provenir d'une différence entre les coefficients d'absorption de cy-C₆H₁₂ et de cy-C₆D₁₂ aux longueurs d'onde utilisées pour la photolyse.

(***) Dans le cas du propylène, les quantités absolues déterminées par spectrométrie de masse étaient très irréproductibles en l'absence de NO et nous avons seulement indiqué la composition isotopique moyenne en pourcentages.

Les rendements globaux obtenus par chromatographie à partir des mêmes échantillons indiquent que NO n'a aucune influence sur le rendement total de propylène (cf Tableau IV,5).

Tableau IV,6

Rendements (ou pourcentages) des différences espèces isotopiques d'acétylène, d'éthylène et de propylène formées dans la radiolyse de mélanges gazeux de cyclohexanes isotopiques			
Produits	Composition isotopique	Mélange $\text{cy-C}_6\text{H}_{12} + \text{cy-C}_6\text{D}_{12}$	Mélange $\text{cy-C}_6\text{H}_{12} + \text{cy-C}_6\text{D}_{12} + 2,6 \% \text{ NO}$
Acétylène	C_2H_2	0,074 ($\pm 0,006$)	0,085 ($\pm 0,010$)
	$\text{C}_2\text{H D}$	0,031 ($\pm 0,005$)	0,030 ($\pm 0,004$)
	C_2D_2	0,065 ($\pm 0,006$)	0,055 ($\pm 0,010$)
Ethylène	C_2H_4	0,44 ($\pm 0,03$)	0,50 ($\pm 0,06$)
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$	0,20 ($\pm 0,05$)	-----
	$\text{C}_2\text{D}_3\text{H}$	0,048 ($\pm 0,004$)	0,03 ($\pm 0,02$)
	C_2D_4	0,46 ($\pm 0,01$)	0,46 ($\pm 0,006$)
Propylène	C_3H_6	16,5 %	0,105 ($\pm 0,006$) (41 %)
	$\text{C}_3\text{H}_5\text{D}$	64 %	0,015 ($\pm 0,001$) (5,8 %)
	$\text{C}_3\text{D}_5\text{H}$	4,5 %	0,03 ($\pm 0,015$) (11,2 %)
	C_3D_6	16 %	0,12 ($\pm 0,01$) (42 %)

a) L'acétylène et l'éthylène

Comme le montre le Tableau (IV,6), ces composés sont principalement formés de produits perhydrogénés et percutériés, en quantités approximativement égales, dont les rendements ont la même valeur en l'absence et en présence de NO. Ces produits résultent donc, en majeure partie, soit de dissociations directes de molécules excitées ou d'ions cyclohexane telles que

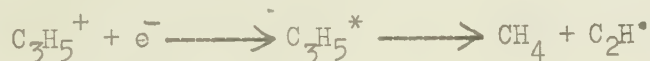


soit de dissociations de molécules excitées formées lors de la neutralisation des ions :



L'ion C_4H_8^+ est l'ion le plus abondant du spectre de masse de cy- C_6H_{12} et l'ion $\text{C}_6\text{H}_{10}^+$ est un des principaux ions formés par des réactions secondaires. Les réactions (26) et (29) ont été mises en évidence lors de la photolyse du cyclohexane et du cyclohexène gazeux à 1470 Å⁽⁵²⁾⁽¹⁸¹⁾.

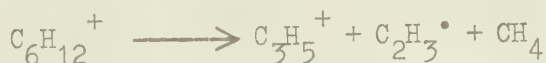
Dans le cas de l'acétylène, cependant, C_2HD représente près de 20% de la quantité totale de ce produit et son rendement n'est pas modifié en présence de NO. La formation de $\text{C}_2\text{H D}$ peut être attribuée à des réactions d'arrachement d'hydrogène par des radicaux éthyne $\text{C}_2\text{H}^\bullet$ puisque, d'après le travail de TARR & coll.⁽¹⁸²⁾, ces radicaux ne sont pas interceptés par NO. La formation de tels radicaux peut résulter de la dissociation des espèces excitées formées lors de la neutralisation d'ions C_3H_5^+ (*):



Examinons maintenant la composition isotopique de l'éthylène. La formation de $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$ et de $\text{C}_2\text{D}_3\text{H}$, observée en l'absence de NO, peut être attribuée en majeure partie à des réactions d'arrachement d'hydrogène par des radicaux vinyle $\text{C}_2\text{H}_3^\bullet$, ainsi que le suggèrent l'effet isotopique important favorisant la formation de $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$ (cf p.81) et la diminution du rendement de $\text{C}_2\text{D}_3\text{H}$ en présence de NO. De tels radicaux peuvent résulter de la décomposition des ions cyclohexane, suivant:



et



L'interception de ces radicaux par NO devrait conduire à une diminution sensible et non observée des rendements de C_2H_4 et C_2D_4 en présence de NO. Nous pensons que cette diminution est compensée par d'autres réactions génératrices d'éthylène telles que la réaction de transfert de charge, énergétiquement possible⁽⁴⁹⁾



D'autre part, une partie de $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$ et $\text{C}_2\text{D}_3\text{H}$ peut résulter de réactions de transfert d' H^- de cy- C_6H_{12} et cy- C_6D_{12} sur les ions C_2H_3^+ et C_2D_3^+

(*) L'ion C_3H_5^+ est un des principaux ions du spectre de masse de cy- C_6H_{12}



puisque ces réactions sont exothermiques (cf Tableau IV, 10) et les ions $C_2H_3^+$ et $C_2D_3^+$ sont des ions abondants des spectres de masse de $cy-C_6H_{12}$ et $cy-C_6D_{12}$.

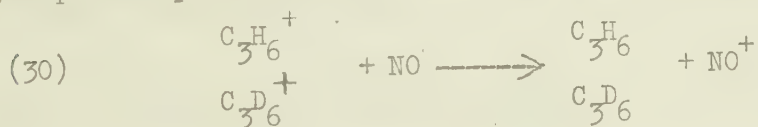
b) Le propylène

La composition isotopique moyenne de ce produit en l'absence de NO indique qu'il est essentiellement formé par association de radicaux vinyle et méthyle :



et ceci est confirmé par l'inhibition de la formation de $C_3D_3H_3$ en présence de NO.

Cependant, nous avons vu que le rendement global de propylène était le même en l'absence et en présence d'oxyde azotique: la disparition de $C_3D_3H_3$ - résultant de l'interception des radicaux vinyle et méthyle par NO - doit donc être compensée par d'autres réactions conduisant à un accroissement de la formation de C_3H_6 et C_3D_6 qui deviennent les espèces principales en présence de NO. De telles réactions peuvent être les réactions de transfert de charge énergétiquement possibles⁽⁴⁹⁾ :



Une augmentation analogue du rendement de propylène, attribuée à cette réaction de transfert de charge, a été observée par DOEPKER & AUSLOOS⁽³³⁾ dans la radiolyse du cyclopentane en présence de NO.

La présence de C_3D_5H peut être attribuée essentiellement à l'impureté isotopique $C_6D_{11}H$ et l'accroissement de son rendement en présence de NO à une réaction de transfert de charge des ions $C_3D_5H^+$ analogue à la réaction (30).

Nos conclusions concernant l'origine du propylène semblent corroborées par l'étude récente de THEARD⁽¹⁶¹⁾ sur la radiolyse du cyclohexane gazeux en présence de HI. En effet, cet intercepteur - pour lequel la réaction de transfert de charge (30) n'est pas possible⁽⁴⁹⁾ - inhibe presque totalement la formation de propylène. L'interprétation de l'auteur est d'ailleurs différente : ayant travaillé sur du cyclohexane monoisotopique, il n'a pas pu soupçonner l'origine radicalaire du propylène formé en l'absence d'intercepteur et il a attribué l'effet de HI à la capture d'électrons lents empêchant la recombinaison dissociative des ions $C_6H_{12}^+$ en $2 C_3H_6$.

c) Les composés saturés

Comme on peut le voir sur le Tableau (IV,2), ces composés sont caractérisés par deux aspects essentiels: d'une part un effet isotopique très important favorisant la formation des produits hydrogénés, d'autre part une diminution considérable des rendements en présence de NO.

Ces faits indiquent que le méthane, l'éthane et le propane sont formés essentiellement par des réactions radicalaires d'association et d'arrachement d'hydrogène telles que



etc...

Les radicaux méthyle, éthyle et propyle résultent soit de la dissociation des ions cyclohexane - ainsi que le suggèrent les abondances^(*) des ions complémentaires $C_5H_9^+$, $C_4H_7^+$ et $C_3H_5^+$ dans le spectre de masse du cyclohexane -, soit de la dissociation de molécules excitées $C_6H_{12}^{**}$ (52).

L'effet isotopique observé dans le mélange $cy-C_6H_{12} + cy-C_6D_{12}$ se manifeste également (à un moindre degré) quand on compare les rendements obtenus dans la radiolyse de $cy-C_6H_{12}$ et de $cy-C_6D_{12}$ seul (cf Tableau IV,7)^(**). Il résulte donc de la superposition de deux effets :

α) un effet isotopique sur la formation primaire des radicaux conduisant à une production plus importante de radicaux méthyle, éthyle et propyle à partir de $cy-C_6H_{12}$ qu'à partir de $cy-C_6D_{12}$;

β) un effet isotopique favorisant l'arrachement d'H par rapport à l'arrachement de D par ces radicaux. Dans le cas des radicaux méthyle, on peut s'attendre⁽¹⁸³⁾⁽¹⁸⁴⁾, pour le rapport des constantes de vitesse des réactions d'arrachement $\frac{k_H}{k_D}$, à une valeur de l'ordre de 10 à 50° C. Nous obtenons une valeur

(*) Egales respectivement à 7,0 %, 8,2 % et 13,7 % du courant d'ionisation total d'après nos propres déterminations, en bon accord avec les valeurs qu'on peut extraire des tables de l'American Petroleum Institute.

(**) Les espèces CD_3H , C_2D_5H et C_3D_7H formées dans la radiolyse de $cy-C_6D_{12}$ seul proviennent de l'impureté isotopique $cy-C_6D_{11}H$; les rendements notables de ces produits par rapport à la concentration de $cy-C_6D_{11}H$ (7,2 % en fraction molaire environ) indiquent un effet isotopique considérable sur la formation des radicaux méthyle, éthyle et propyle à partir de $cy-C_6D_{11}H$.

Tableau IV,7

Comparaison des rendements des produits obtenus dans la radiolyse de cy-C ₆ H ₁₂ et cy-C ₆ D ₁₂				
Produit	Composition isotopique	cy-C ₆ H ₁₂	cy-C ₆ D ₁₂ (de pureté isotopique mesurée $\frac{D}{D+H} = 0,994$)	$\frac{G \text{ C}_6\text{D}_{12}}{G \text{ C}_6\text{H}_{12}}$
Hydrogène	H ₂	3,3 ± 0,6		
	H D		0,40 ± 0,02	0,62
	D ₂		1,63 ± 0,11	
Méthane	CH ₄	0,17 ± 0,06		
	CD ₃ H		0,0047 ± 0,0005	0,23
	CD ₄		0,034 ± 0,006	
Ethane	C ₂ H ₆	0,27 ± 0,06		
	C ₂ D ₅ H		0,0183 ± 0,0002	0,29
	C ₂ D ₆		0,0605 ± 0,005	
Propane	C ₃ H ₈	0,42 ± 0,05		
	C ₃ D ₇ H		0,0161 ± 0,0007	0,24
	C ₃ D ₈		0,084 ± 0,002	

du même ordre de grandeur en comparant les abaisséments des rendements de CD₃H et de CD₄ en présence de NO (5e colonne du Tableau IV,2), lesquels représentent respectivement la partie d'origine radicalaire de ces deux produits :

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{G(\text{CD}_3\text{H}) \text{ sans NO} - G(\text{CD}_3\text{H}) \text{ avec NO}}{G(\text{CD}_4) \text{ sans NO} - G(\text{CD}_4) \text{ avec NO}} = \frac{0,054}{0,007} = 8$$

Considérons à présent la fraction de méthane, d'éthane et de propane persistant en présence de NO (4e colonne du Tableau IV,2). Les rendements correspondants font apparaître un effet isotopique beaucoup plus faible que dans la fraction interceptée par NO. De plus, la composition isotopique de ces produits indique qu'ils résultent soit de processus de dissociation monomoléculaires tels



soit de réactions ion-molécule; ainsi, la production de C_2H_5D et C_3H_7D et la formation de $C_3D_6H_2$ et $C_3H_6D_2$ témoignent en faveur de l'existence des réactions ion-molécule(*) du type :



Notre étude des réactions ion-molécule dans le cyclohexane (cf Chap.V) met en évidence la formation des deux ions secondaires $C_6H_{10}^+$ et $C_6H_{11}^+$ et la production de ces ions peut être attribuée à des réactions telles que (31) et (32). Par ailleurs, des réactions similaires ont été observées sur de nombreux autres hydrocarbures, soit par spectrométrie de masse(31)(185), soit par des études de radiolyse analogues à la nôtre(33)(186). Les effets isotopiques sur de telles réactions sont faibles sinon nuls(33)(186), ce qui explique la diminution considérable de l'effet isotopique en présence de NO.

Nous pouvons maintenant déduire de cette étude une détermination grossière des rendements des radicaux ainsi que de quelques ions en C_1 , C_2 et C_3 .

Rendements des radicaux en C_1 , C_2 et C_3

La détermination de ces rendements s'effectue aisément connaissant la fraction d'origine radicalaire de chaque espèce isotopique, représentée par la différence des rendements de cette espèce en l'absence et en présence de NO(**) (5e colonne du Tableau IV,2). En effet, si l'on suppose que les constantes de

(*) Par contre, l'abondance des ions CH_3^+ est trop faible pour que la formation de CH_3D en présence de NO puisse être attribuée à une réaction ion-molécule. Il y a peut-être apparition de radicaux méthyle portant un excès d'énergie cinétique puisque l'arrachement d'hydrogène par des radicaux d'énergie thermique ne peut pas entrer en compétition avec l'interception de ces radicaux par NO (cf. p.59).

(**) Dans le cas du propylène, nous avons supposé, comme l'indique sa composition isotopique (cf Tableau IV,6), qu'il est uniquement formé en absence de NO par association de radicaux vinyle et méthyle et nous avons admis

$$G \text{ } CH_3^\bullet(\text{propylène}) = G \text{ } C_2H_3^\bullet \approx G \text{ } C_3H_6 \text{ (sans NO)} + \frac{1}{2} [G \text{ } C_3D_3H_3 \text{ (sans NO)} - G \text{ } C_3D_3H_3 \text{ (avec NO)}]$$

et

$$G \text{ } CD_3^\bullet(\text{propylène}) = G \text{ } C_2D_3^\bullet \approx G \text{ } C_3D_6 \text{ (sans NO)} + \frac{1}{2} [G \text{ } C_3D_3H_3 \text{ (sans NO)} - G \text{ } C_3D_3H_3 \text{ (avec NO)}]$$

soit, sachant que $G \text{ total propylène} = 0,27 \pm 0,03$, en l'absence et en présence de NO,

$$G \text{ } CH_3^\bullet(\text{propylène}) = G \text{ } C_2H_3^\bullet = 0,122$$

$$G \text{ } CD_3^\bullet(\text{propylène}) = G \text{ } C_2D_3^\bullet = 0,120$$

vitesse des réactions de recombinaison des radicaux ne dépendent pas de leur composition isotopique, on obtient à partir des chiffres du Tableau IV,2 un système d'équations avec pour inconnues les rendements primaires en $\text{CH}_3^\bullet$, $\text{CD}_3^\bullet$, $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$, $\text{C}_2\text{D}_5^\bullet$, $\text{C}_3\text{H}_7^\bullet$ et $\text{C}_3\text{D}_7^\bullet$ (*). La résolution de ce système conduit aux valeurs rassemblées dans le Tableau (IV,8)

TABIEAU IV,8

Rendements des radicaux primaires en C1, C2 et C3 formés dans la radiolyse de mélanges équimoléculaires cy-C ₆ H ₁₂ + cy-C ₆ D ₁₂		
Nature du radical	Composition isotopique	Rendement par 100 eV absorbés
Méthyle	CH_3	0,34
	CD_3	0,27
Ethyle	C_2H_5	0,25
	C_2D_5	0,04
Propyle	C_3H_7	0,39
	C_3D_7	0,009
Vinyle	C_2H_3	0,12
	C_2D_3	0,12
Ethyne	C_2H	} 0,06
	C_2D	

Ces valeurs indiquent un effet isotopique en faveur de la formation de radicaux hydrogénés à partir de cy-C₆H₁₂, effet particulièrement important dans le cas des radicaux éthyle et propyle. Or un effet isotopique aussi élevé n'apparaît pas sur l'abondance des ions complémentaires de ces radicaux, C_4H_7^+ et C_3H_5^+ , dans les spectres de masse de cy-C₆H₁₂ et cy-C₆D₁₂, pour des énergies électroniques de 70 eV (les abondances des ions C_4H_7^+ et C_4D_7^+ sont égales respectivement à 8,2 % et 6,0 % du courant ionique total tandis que celles des ions C_3H_5^+ et C_3D_5^+ sont égales à 13,7 % et 12,4 % du courant total).

(*) Nous avons nécessairement omis dans ce système les radicaux éthyle et propyle participant à la formation de butane puisque nous n'avons pas étudié la composition isotopique du butane.

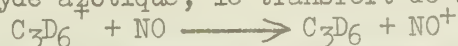
Cela n'exclut cependant pas que pour des énergies électroniques inférieures, un effet isotopique plus important puisse apparaître. En effet, une étude de NATALIS⁽¹⁸⁷⁾ sur la variation de l'abondance relative des ions CH_3^+ et CH_2D^+ dans le spectre de masse de $\text{cy-C}_5\text{H}_9\text{D}$, en fonction de l'énergie des électrons, a mis en évidence un effet isotopique croissant en faveur de la formation de CH_3^+ quand l'énergie des électrons diminuait; or de tels ions résultent d'un réarrangement de l'ion parent⁽¹⁸⁷⁾ suivant la structure linéaire $(\text{CH}_3\text{-CH-CHD-CH}_2\text{-CH}_2)^+$, par migration d'un H ou d'un D: la migration d'un H devient environ 75 % plus rapide que celle d'un D pour des électrons de 22,5 eV. De manière analogue, la fragmentation des ions cyclohexane avec formation de radicaux alkyle implique un transfert d'atome H intramoléculaire. L'effet observé par NATALIS est vraisemblablement un effet cinétique: le transfert de D exige une énergie d'activation plus grande que le transfert de H et se trouve particulièrement défavorisé lorsque l'excès d'énergie disponible est faible. Or dans les conditions de la radiolyse, le temps dont disposent les ions pour se fragmenter avant une collision désactivante (10^{-9} à 10^{-8} s) est beaucoup plus court que le temps de séjour dans la source d'ions d'un spectromètre de masse (10^{-7} à 10^{-6} s): l'effet isotopique doit donc être plus marqué dans la radiolyse que dans le spectre de masse.

Rendements des ions C_2H_5^+ , C_3H_7^+ et C_3D_6^+

Nous avons vu que la formation de $\text{C}_2\text{H}_5\text{D}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{D}$ et $\text{C}_3\text{D}_6\text{H}_2$ en présence de NO pouvait être attribuée à des réactions de transfert d' H^- de $\text{cy-C}_6\text{D}_{12}$ sur C_2H_5^+ et C_3H_7^+ et de transfert d' H_2^- de $\text{cy-C}_6\text{H}_{12}$ sur C_3D_6^+ . Les rendements de ces produits permettent donc de déterminer les rendements des ions correspondants si l'on admet que ces ions réagissent en totalité avant leur neutralisation suivant ces seules réactions. Or les études de AUSLOOS & coll. (33) (186) (188), jointes à des considérations énergétiques^(*), montrent qu'en présence d'hydrocarbures tels que $\text{cy-C}_6\text{H}_{12}$, ces ions subissent uniquement des réactions de transfert d' H^- et de transfert d' H_2^- ; d'autre part, les constantes de vitesse de ces réactions sont telles ($k \approx 10^{-9}$ et 10^{-11} $\text{cm}^3/\text{molécule.s.}$, cf (32) et Chap.V) que la durée de vie des ions par rapport à ces réactions est environ 10^7 fois inférieure à leur durée de vie par rapport à la neutralisation dans nos conditions d'irradiation (cf Chap.I, p.9). Sachant que l'effet isotopique sur les réactions de transfert d' H^- et de transfert d' H_2^- est très faible⁽³³⁾⁽¹⁸⁶⁾, nous assimilerons le rendement d'ions C_2H_5^+ au double du rendement de $\text{C}_2\text{H}_5\text{D}^+$ et le rendement de C_3D_6^+ au double du rendement de $\text{C}_3\text{D}_6\text{H}_2$ ^(**). Les valeurs ainsi

(*) Aucune réaction d'arrachement d'H par ces ions n'est énergétiquement possible. Par contre, des réactions de transfert de proton sur le cyclohexane seraient possibles s'il y avait simultanément ouverture du cycle et formation de l'ion de structure linéaire $\text{C}_6\text{H}_{13}^+$; mais nous n'avons pas observé cet ion secondaire (cf Chap.V).

(**) Il s'agit dans ce cas du rendement de $\text{C}_3\text{D}_6\text{H}_2$ en absence de NO puisque, en présence d'oxyde azotique, le transfert de charge



a lieu, ainsi que le confirme la diminution de la formation de $\text{C}_3\text{D}_6\text{H}_2$ observée. La contribution de réactions radicalaires à la formation de $\text{C}_3\text{D}_6\text{H}_2$ en absence de NO (réaction de radicaux issus de $\text{cy-C}_6\text{D}_{11}\text{H}$) est totalement négligeable par rapport aux erreurs de mesure sur la détermination de $\text{G C}_3\text{D}_6\text{H}_2$.

obtenues sont comparées dans le Tableau (IV,9) avec les rendements calculés à partir de l'abondance de ces ions dans les spectres de masse de cy-C₆H₁₂ et cy-C₆D₁₂ (en prenant G(paire d'ions) = 4,17⁽⁸²⁾)).

Tableau IV,9

Comparaison des rendements d'ions formés dans la radiolyse de mélanges équimoléculaires cy-C ₆ H ₁₂ + cy-C ₆ D ₁₂ et calculés à partir des spectres de masse de cy-C ₆ H ₁₂ et cy-C ₆ D ₁₂		
Nature des ions	Rendements dans la radiolyse	Rendements calculés à partir des spectres de masse de cy-C ₆ H ₁₂ et cy-C ₆ D ₁₂ (e ⁻ de 70 eV)
C ₂ H ₅ ⁺	≈ 0,006	0,044
C ₂ D ₅ ⁺	0,014	0,038
C ₃ H ₇ ⁺	0,020	0,068
C ₃ D ₇ ⁺	0,018	0,046
C ₃ H ₆ ⁺		0,132
C ₃ D ₆ ⁺	0,06	0,113

Les rendements en radiolyse sont plus faibles, d'un facteur 2 à 3, que ceux calculés d'après les spectres de masse: la fragmentation de l'ion parent est moins importante dans la radiolyse à forte pression où la désactivation des ions par collision peut intervenir avant leur décomposition.

Ces réactions de transfert d'H⁻ et de transfert d'H₂⁻ donnent naissance à des ions C₆H₁₁⁺ et C₆H₁₀⁺ qui deviennent ainsi, avec l'ion parent, les ions prépondérants formés dans la radiolyse. Les rendements correspondants des ions C₆H₁₀⁺ et C₆H₁₁⁺ peuvent être déterminés, à partir des rendements des ions C₃H₆⁺ et C₄H₈⁺ d'une part, et à partir des rendements des ions C₂H₃⁺, C₂H₅⁺ et C₃H₇⁺ d'autre part^(*). Si l'on admet que le rapport entre les

(*) Bien que les Tableaux IV,10 et IV,11 indiquent que des réactions de transfert d'H⁻ et de transfert d'H₂⁻ impliquant des ions tels que C₂H₄⁺ et C₃H₄⁺ sont énergétiquement possibles, l'absence des espèces isotopiques C₂H₄D₂ et C₃H₄D₂ infirme de telles réactions.

Tableau IV,10

Données thermochimiques sur les réactions de transfert d'H ⁺ des principaux ions fragments du cyclohexane		
Réactions	ΔH en (a) kcal/mole	Abondances des ions réactifs dans le spectre de masse de cy-C ₆ H ₁₂ (en % de l'ionisation totale)
$C_4H_8^+ + C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_{11}^+ + C_4H_9$	10	20,5 %
$C_3H_5^+ + C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_{11}^+ + C_3H_6$	3	13,7 %
$C_4H_7^+ + C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_{11}^+ + C_4H_8$	11	8,2 %
$C_3H_6^+ + C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_{11}^+ + C_3H_7$	9	6,6 %
$C_5H_9^+ + C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_{11}^+ + C_5H_{10}$	4	7,0 %
$C_2H_3^+ + C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_{11}^+ + C_2H_4$	- 54	3,8 %
$C_3H_7^+ + C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_{11}^+ + C_3H_8$	- 30	3,4 %
$C_2H_5^+ + C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_{11}^+ + C_2H_6$	- 32	2,2 %
$C_2H_4^+ + C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_{11}^+ + C_2H_5$	- 13	1,97 %
$C_4H_6^+ + C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_{11}^+ + C_4H_7$	+7 à -16 (b)	1,38 %
$C_3H_4^+ + C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_{11}^+ + C_3H_5$	- 36	1,16 %
$C H_3^+ + C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_{11}^+ + C H_4$	- 59	0,3 %

Tableau IV,11

Données thermochimiques sur les réactions de transfert d'H ₂ ⁺ des principaux ions fragments du cyclohexane		
$C_4H_8^+ + C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_{10}^+ + C_4H_{10}$	- 23	20,5 %
$C_6H_{12}^+ + C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_{10}^+ + C_6H_{14}$	- 36	19,4 %
$C_3H_5^+ + C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_{10}^+ + C_3H_7$	+ 36	13,7 %
$C_4H_7^+ + C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_{10}^+ + C_4H_9$	+ 48	8,2 %
$C_3H_6^+ + C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_{10}^+ + C_3H_8$	- 21	6,6 %
$C_5H_9^+ + C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_{10}^+ + C_5H_{11}$	+ 90	7,0 %
$C_2H_3^+ + C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_{10}^+ + C_2H_5$	- 25	3,8 %
$C_2H_4^+ + C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_{10}^+ + C_2H_6$	- 43	1,97 %
$C_4H_6^+ + C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_{10}^+ + C_4H_8$	-3 à -44(b)	1,38 %
$C_3H_4^+ + C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_{10}^+ + C_3H_6$	- 45	1,16 %
$C_6H_{11}^+ + C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_{10}^+ + C_6H_{13}$	+ 104	1,09 %

(a) Variations d'enthalpie calculées à partir des chaleurs de formation d'ions et de molécules hydrocarbonées données par BERNECKER & LONG⁽¹⁹⁵⁾ et par FIELD & FRANKLIN⁽¹⁹⁶⁾; de la chaleur de formation de C₆H₁₀⁺ calculée à partir du potentiel d'ionisation de C₆H₁₀⁽⁴⁹⁾ dans le cas du Tableau IV,11 et de la chaleur de formation de C₆H₁₁⁺ déterminée par POTTIE & coll.⁽⁵⁰⁾ dans le cas du Tableau IV,10.

(b) Suivant la structure de l'ion réactif.

entre les rendements d'ions formés dans la radiolyse et les rendements calculés à partir du spectre de masse est le même pour les ions $C_4H_8^+$ et $C_3H_6^+$ (ces ions ayant des potentiels d'apparition très voisins⁽¹⁸⁹⁾), on obtient :

$$G(C_6H_{10}^+ + C_6D_{10}^+) = G(C_3H_6^+ + C_3D_6^+) + G(C_4H_8^+ + C_4D_8^+) \\ = 0,615$$

Nous avons négligé la formation directe de $C_6H_{10}^+$, l'abondance de ces ions dans le spectre de masse étant très faible. De même, en admettant que le rapport des rendements des ions $C_2H_3^+$, dans la radiolyse et d'après le spectre de masse, est égal à 1/3 environ, comme pour les ions $C_3H_7^+$ et $C_2D_5^+$, on obtient :

$$G(C_6H_{11}^+ + C_6D_{11}^+) = 0,036 + G(C_2H_3^+ + C_2D_3^+) + G(C_2H_5^+ + C_2D_5^+) \\ + G(C_3H_7^+ + C_3D_7^+) = 0,145$$

où 0,036 représente le rendement de formation directe de $C_6H_{11}^+$ et $C_6D_{11}^+$ (calculé à partir de l'abondance de ces ions dans les spectres de masse de $cy-C_6H_{12}$ et $cy-C_6D_{12}$).

Examinons maintenant les réactions que peuvent effectuer les ions $C_6H_{10}^+$ et $C_6H_{11}^+$ avant leur neutralisation.

3) Analyse du résidu liquide demeurant après évacuation des produits volatils à -80° C

L'analyse par spectrométrie de masse de ce résidu, après irradiation en l'absence de NO, fait apparaître des quantités importantes de cyclohexanes de composition isotopique différente de C_6H_{12} et C_6D_{12} , correspondant aux rendements

$$G C_6H_{11}D = 25 \quad (*)$$

$$G C_6H_{10}D_2 = 7,6$$

$$G C_6D_{10}H_2 \approx 6$$

La valeur élevée du rendement de $C_6H_{11}D$ indique qu'il se forme dans une réaction en chaîne. Or le maillon de cette chaîne ne peut pas être constitué par des réactions de transfert radicalaire du type :



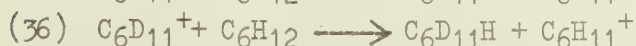
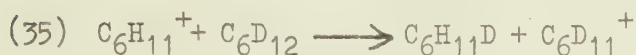
(*) Bien que $C_6D_{11}H$ soit également présent, sa concentration initiale comme impureté de C_6D_{12} est trop élevée pour permettre une évaluation quantitative de son rendement.

En effet, ces réactions de transfert ne sont pas observées dans le cyclohexane⁽¹⁹⁰⁾ et ce type de chaîne radicalaire ne saurait d'autre part expliquer les rendements élevés en $C_6H_{10}D_2$ et $C_6D_{10}H_2$.

On a donc vraisemblablement affaire à des chaînes ioniques dont les maillons peuvent être constitués par les réactions athermiques :



et



et la terminaison constituée par les réactions de neutralisation :



Des réactions analogues en chaînes ioniques (d'échange isotopique entre CH_4 et CD_4) ont été récemment mises en évidence par LAWRENCE & FIRESTONE⁽¹⁹¹⁾.

La longueur des chaînes conduisant à la formation de $C_6H_{10}D_2$ et $C_6D_{10}H_2$, sous le débit de dose $\dot{J} = 1,63 \cdot 10^{12} \text{ eV/cm}^3\text{s}$, est

$$L_1 = \frac{G (C_6H_{10}D_2 + C_6D_{10}H_2)}{G (C_6H_{10}^+ + C_6D_{10}^+)} = \frac{13,6}{0,61} = 22$$

Cette longueur de chaîne est d'autre part égale au rapport de la vitesse de propagation à la vitesse de terminaison, soit, en identifiant k_{33} et k_{34} :

$$L_1 = \frac{k_{34} [C_6H_{12}]}{k_{37} [e^-]}$$

Sachant que la fréquence de recombinaison, sous le débit de dose $\dot{J}$, est $k_{37} [e^-] \approx 3 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$, on en déduit :

$$k_{33} = k_{37} L_1 \frac{[e^-]}{[C_6H_{12}]} \approx 2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{molécule.s/}$$

De même, on peut évaluer la longueur des chaînes conduisant à la formation de $C_6H_{11}D$ et $C_6D_{11}H$:

$$L_2 \approx \frac{2 G \cdot C_{6H_{11}D}}{G \cdot (C_{6H_{11}^+} + C_{6D_{11}^+})} = \frac{50}{0,145} = 340$$

Comme l'on a par ailleurs, en supposant $k_{35} = k_{36}$:

$$L_2 = \frac{k_{36} [C_{6H_{12}}]}{k_{38} [e^-]}$$

on peut en déduire

$$k_{35} = k_{38} L_2 \frac{[e^-]}{[C_{6H_{12}}]} \approx 3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{molécule.s.}$$

Ainsi, les réactions (33) et (35) sont des réactions extrêmement lentes par rapport aux réactions ion-molécule observées par spectrométrie de masse ($k \approx 10^{-10}$ à $10^{-9} \text{ cm}^3/\text{ion.s.}$), mais leur vitesse est néanmoins suffisante pour entrer en compétition avec la neutralisation des ions $C_6H_{10}^+$ et $C_6H_{11}^+$.

III - DISCUSSION

Examinons tout d'abord brièvement les résultats des différents auteurs qui ont travaillé sur la radiolyse du cyclohexane gazeux. Ces résultats, rassemblés sur le Tableau (IV,12), montrent un désaccord assez frappant entre eux, en particulier les résultats de BLACHFORD & DYNE⁽¹⁶⁸⁾ et ceux de THEARD⁽¹⁶¹⁾ qui ont pourtant été obtenus dans des conditions presque identiques. Théard suggère que ce désaccord résulte, dans le cas des produits de fragmentation du cycle, des méthodes différentes utilisées pour leur détermination quantitative^(*).

Par ailleurs, des différences importantes dans les rendements peuvent résulter des méthodes de dosimétrie utilisées (seul Théard a effectué une dosimétrie chimique en phase gazeuse dans le récipient même d'irradiation, comme celle que nous avons utilisée).

(*) La méthode utilisée par Blachford et Dyne était basée sur la pression totale en produits volatils récupérés à -110° C , ce qui peut conduire à des erreurs par excès du fait de l'entraînement de vapeur de cyclohexane, tandis que la méthode utilisée par Théard était basée sur l'introduction d'un étalon interne après l'irradiation.

Tableau IV,12

Rendements radiochimiques des produits obtenus dans la radiolyse du cyclohexane gazeux par différents auteurs			
Références	J.M.RAMARADHYA G.R.FREEMAN (178)	J.BLACHFORD P.J.DYNE (168)	L.M.THEARD (161)
Conditions expérimentales	α Po ²¹⁰ 108° C p = 360 mm Hg $J = 2.10^{15}$ eV/g.s.	γ Co ⁶⁰ 125° C p $\approx$ 1100 mm Hg $J = 5.10^{15}$ eV/g.s.	γ Co ⁶⁰ 100° C p = 1000 mm Hg $J = 5,5.10^{15}$ eV/g/s/
Produits	Rendements extra- polés à dose nulle	Rendements pour une dose de $3,6.10^{19}$ eV/g	Rendements pour une dose de 3.10^{19} eV/g
H ₂	8,0	5,3	4,7 ± 0,2
CH ₄	0,13	0,6	0,36 ± 0,03
C ₂ H ₂	0,65		0,32 ± 0,04
C ₂ H ₄	2,48	2,8	1,35 ± 0,08
C ₂ H ₆	0,28	1,9	0,71 ± 0,14
C ₃ H ₆	0,78	0,43	0,35 ± 0,04
C ₃ H ₈	0,95	2,2	0,30 ± 0,03
C ₄ H ₁₀	0,04	0,218	} 0,59 ± 0,10
C ₄ H ₈	0,30		
Cyclohexène	0,77	2,2	1,0
Dicyclohexylé	0,46	1,0	0,8
Ethylcyclohexane			0,3
Propylcyclohexane			0,2

Bien qu'il semble difficile, dans ces conditions, de pouvoir comparer nos résultats à ceux des auteurs précédents, on peut constater néanmoins qu'il existe un accord satisfaisant entre les résultats de Théard et les nôtres, si l'on considère les conditions expérimentales assez différentes utilisées (*).

Néanmoins, un désaccord important subsiste sur la valeur du rendement du cyclohexène et le rapport de ce rendement à celui du dicyclohexyle (nous obtenons une valeur inférieure ou égale à 1, contrairement aux autres auteurs); de plus, l'augmentation du rendement du cyclohexène en présence de NO reste encore inexpliquée. Examinons rapidement quelles sont les origines du cyclohexène dans la radiolyse.

Considérons tout d'abord la réaction de disproportionnement des radicaux cyclohexyle. Le rapport des constantes de vitesse de disproportionnement et de recombinaison des radicaux $\cdot C_6H_{11}$, déterminé par BECK et coll. (192) en phase gazeuse à 30°C est

$$\frac{k_{\text{dispr.}}}{k_{\text{recomb.}}} (\text{cy-C}_6\text{H}_{11}\cdot) = 0,45$$

En admettant cette valeur, on obtient :

$$G \text{ C}_6\text{H}_{10}(\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot) \approx 0,3$$

Considérons à présent la formation monomoléculaire de cyclohexène suivant :



Elle constitue le processus primaire le plus important de la photolyse du cyclohexane (52)(181) où une partie du cyclohexène formé peut se décomposer avec formation de butadiène et d'éthylène (52). Le rendement en hydrogène correspondant dans les mélanges $\text{cy-C}_6\text{H}_{12} + \text{cy-C}_6\text{D}_{12}$ est (cf p.73) :

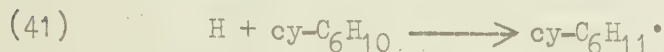
$$G \text{ H}_2 + \text{D}_2 \text{ (monomoléculaire)} \approx 0,69$$

(*) A la température utilisée par Théard (100° C), les réactions d'arrachement d'hydrogène par les radicaux en compétition avec leur recombinaison sont plus favorisées qu'à 50° C; des produits comme le méthane et l'éthane, formés essentiellement par arrachement d'hydrogène, peuvent donc avoir des rendements plus élevés que dans nos expériences, alors que le propane, dont une fraction importante est formée par association des radicaux éthyle et méthyle, aura un rendement plus faible ainsi que nous l'avons observé. Par ailleurs, un accroissement des réactions radicalaires d'arrachement conduira à un accroissement du rendement de radicaux cyclohexyle, ce qui semble corroboré par le rendement plus élevé de dicyclohexyle obtenu par THEARD (161).

Comme le rendement du butadiène est de l'ordre de 0,04 (cf Tableau IV,3), on peut en déduire

$$G \text{ C}_6\text{H}_{10} \text{ (monomoléculaire)} \approx 0,65$$

Enfin, d'autres processus tels que la neutralisation des ions $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$ et $\text{C}_6\text{H}_{10}^+$ peuvent également conduire au cyclohexène. La somme des rendements en cyclohexène correspondant aux 2 premiers processus est cependant déjà supérieure au rendement du cyclohexène obtenu ($G \text{ C}_6\text{H}_{10} = 0,56 \pm 0,10$) : d'autres réactions consommant le cyclohexène doivent donc se produire. Or, à la plus faible dose sous laquelle nous ayons travaillé ($5 \cdot 10^{19} \text{ eV/g}$), la concentration de cyclohexène formé est trop faible ($3 \cdot 10^{-5}$ en fraction molaire) pour que l'interception d'atomes H thermiques intervienne, d'après le rapport des constantes de vitesse des réactions :



déterminé par HARDWICK⁽¹⁵¹⁾ en solution dans le n-hexane $\frac{k_{41} + k_{42}}{k_{40}} = 127$ à 23° C , avec $\text{R H} \equiv \text{n-hexane}$). Par contre, des ions peu réactifs tels que $\text{C}_6\text{H}_{12}^+$, C_3H_5^+ , C_4H_7^+ , $\text{C}_6\text{H}_{10}^+$ et $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$ peuvent se fixer sur le cyclohexène.

En effet, les études de AUSLOOS & coll.⁽³³⁾⁽¹⁸⁸⁾ ont montré que les constantes de vitesse des réactions d'addition sur le 1-hexène et le cyclohexène d'ions tels que C_2H_5^+ et C_3H_6^+ étaient 3 à 4 fois supérieures à celles des réactions de transfert d' $\text{H}^\bullet$ et de transfert de $\text{H}_2^\bullet$ d'hydrocarbures saturés comme le propane et le cyclohexane sur ces ions.

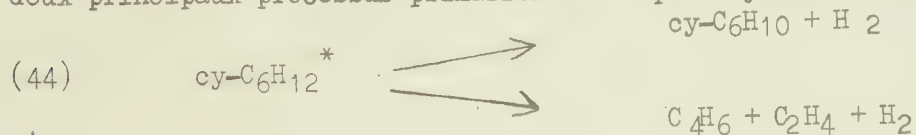
Si l'on admet k addition $\approx 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{molécule.s}$, il suffit que le cyclohexène se trouve sous une concentration de 10^{-6} en fraction molaire (k addition $[\text{C}_6\text{H}_{10}] \approx 7 \cdot 10^3 \cdot \text{s}^{-1}$) pour que l'addition des ions énumérés plus haut soit favorisée par rapport à leur neutralisation (k neutralisation $[\text{e}^-] \approx 3 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$ dans nos conditions d'irradiation^(*)). De telles réactions peuvent conduire à la formation de produits insaturés de poids moléculaire élevé, ce qui permettrait de rendre compte de l'excès d'hydrogène obtenu dans le bilan matériel des produits analysés (cf Tableau IV,3). De plus, ces réactions d'addition présentent

(*) Dans le cas des ions $\text{C}_6\text{H}_{10}^+$ et $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$, ces réactions d'addition entreraient en compétition avec les réactions d'échange isotopique en chaîne conduisant à la formation de $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{D}_2$, $\text{C}_6\text{D}_{10}\text{H}_2$ et $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{D}$; il serait donc intéressant d'étudier la longueur des chaînes de ces réactions d'échange en fonction de la concentration de cyclohexène.

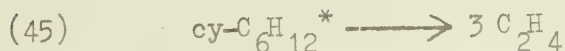
certainement un coefficient de température négatif, ce qui peut rendre compte des rendements de cyclohexène supérieurs au nôtre obtenus par les autres auteurs à 100 et 125° C; cet argument était déjà invoqué par DYNE⁽¹⁶⁸⁾ pour expliquer l'accroissement continu du rendement de cyclohexène qu'il observait entre 100 et 220° C, alors que les rendements d'hydrogène et de bicyclohexyle restaient constants.

Examinons maintenant l'accroissement apparent du rendement de cyclohexène en présence de NO (de $G \text{ C}_6\text{H}_{10} = 0,56 \pm 0,10$ à $G \text{ C}_6\text{H}_{10} = 0,75 \pm 0,10$). La capture des radicaux cyclohexyle par NO devrait conduire à une diminution du rendement de cyclohexène : $-\Delta G (\text{C}_6\text{H}_{10}) \approx 0,3$. L'accroissement observé de ce rendement résulte donc d'une autre réaction capable de compenser cette diminution par une augmentation supérieure $\Delta G (\text{C}_6\text{H}_{10}) \approx 0,5$. Nous pensons qu'une telle réaction pourrait être la réaction de transfert de charge exothermique $\text{C}_6\text{H}_{12}^+ + \text{NO} \longrightarrow \text{NO}^+ + \text{C}_6\text{H}_{12}$, mise en évidence par AUSLOOS & LIAS⁽³¹⁾⁽⁵²⁾, qui est une réaction rapide ($k \text{ transfert } [\text{NO}] \approx 1,8 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$) par rapport à l'addition des ions $\text{C}_6\text{H}_{12}^+$ sur le cyclohexène, même aux doses les plus élevées sous lesquelles nous ayons travaillé (pour lesquelles $k \text{ addition } [\text{C}_6\text{H}_{10}] \approx 2,8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$) et qui conduirait en conséquence à un accroissement apparent du rendement de cyclohexène au plus égal à $G \text{ C}_6\text{H}_{12}^+ = 0,81$ (d'après l'abondance de ces ions dans le spectre de masse).

Comparons maintenant les résultats obtenus en photolyse à nos résultats de radiolyse. D'après les études de DOEPKER & AUSLOOS⁽⁵²⁾ et de GOSSAUER⁽¹⁸¹⁾, les deux principaux processus primaires de la photolyse sont



et



tandis que des processus mineurs conduisent à la formation du propylène, suivant:



et à la formation d'hydrogène atomique et de radicaux méthyle et éthyle. Les contributions de la réaction (45) et du processus conduisant à la formation d'hydrogène atomique croissent avec l'énergie des photons.

Par contre, en radiolyse, nos résultats indiquent que le processus primaire le plus important est celui conduisant à la formation d'hydrogène atomique tandis que les autres processus primaires sont, par ordre d'importance décroissante, la formation d'hydrogène et d'éthylène (par détachement moléculaire) et la formation de radicaux méthyle, propyle, éthyle et vinyle (cf Tableau IV,8). Ainsi, la différence essentielle entre les résultats de radiolyse et de photolyse est l'apparition de processus importants conduisant à la formation d'hydrogène atomique et de radicaux hydrocarbonés qui doivent donc être attribués en majeure partie à la décomposition de l'ion cyclohexane, avant ou au cours de la neutralisation.

Remarquons enfin que, par comparaison avec la radiolyse du cyclohexane liquide, deux différences essentielles s'imposent. D'une part on observe la formation de nombreux produits de fragmentation du cycle qui n'apparaissent pas en phase liquide (le rendement en molécules de cyclohexane fragmentées est égal à 1,1 contre 0,06 en phase liquide⁽¹⁹³⁾), soit à cause de l'effet "cage", soit du fait de la compétition entre ce mode de dissociation et la dissipation d'énergie par collision⁽¹⁹⁴⁾.

D'autre part, de nombreux composés sont issus de réactions ion-molécule; c'est ainsi qu'on observe des échanges isotopiques entre $\text{cy-C}_6\text{H}_{12}$ et $\text{cy-C}_6\text{D}_{12}$ qui doivent être attribués à des réactions en chaînes ioniques.

En conclusion, cette étude nous a permis de mettre en évidence certains mécanismes de la radiolyse du cyclohexane gazeux, en particulier diverses réactions entre les ions fragments du cyclohexane et les molécules neutres. Dans le Chapitre suivant, nous décrirons une étude plus directe de ces réactions qui permettra de confirmer les résultats de la radiolyse et de déterminer l'ordre de grandeur des vitesses de ces réactions.

CHAPITRE V

ETUDE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE
DES REACTIONS ION-MOLECULE
DANS LE CYCLOHEXANE
ET LES MELANGES CYCLOHEXANE + NO

INTRODUCTION

Le principe de la méthode utilisée peut être résumé de la manière suivante :

Quand on augmente la pression du composé à étudier dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse, l'intensité relative des ions primaires (rapportée au courant d'ionisation total, à l'intensité de l'ion primaire le plus abondant ou à celle de l'ion moléculaire parent) reste constante tandis que les ions secondaires, issus de réactions entre les ions primaires et les molécules neutres, sont caractérisés par une intensité relative croissant linéairement avec la pression.

On accroît la pression dans la chambre d'ionisation en accroissant la pression dans le réservoir relié à la chambre par des orifices permettant un écoulement moléculaire. Le coefficient de proportionnalité entre la concentration des molécules dans la chambre et la pression dans le réservoir est obtenu indirectement d'après les valeurs connues des sections efficaces de certaines réactions ion-molécule.

L'identification de l'ion primaire réactif s'effectue généralement par comparaison des courbes d'ionisation^(*) de l'ion secondaire et des différents ions primaires pour lesquels la réaction est énergétiquement possible; en particulier, les potentiels d'apparition de ces ions doivent coïncider aux incertitudes de mesure près.

La section efficace phénoménologique d'une réaction ion-molécule est donnée par l'expression générale⁽¹⁹⁷⁾:

(*) Courbes représentant la variation du courant ionique en fonction du potentiel accélérateur des électrons.

$$(I) \quad Q = \frac{i_s}{i_p} \frac{1}{n l}$$

où i_s et i_p sont les intensités des ions secondaire et primaire, l la longueur du parcours des ions primaires dans la chambre d'ionisation et n la concentration des molécules neutres dans la chambre. On en déduit une constante de vitesse de la réaction bimoléculaire en multipliant l'expression (I) par la vitesse moyenne des ions primaires dans la chambre

$$(II) \quad v = \left(\frac{e E l}{2 m} \right)^{1/2}$$

où m est la masse de l'ion primaire et E le champ extracteur.

Les conditions sous lesquelles nous avons travaillé étaient les suivantes:

- Pression dans le réservoir ≤ 2 mm de mercure
- Pression correspondante dans la chambre d'ionisation $\leq 2.10^{-4}$ mm de mercure
- Champ extracteur $\approx 0,2$ v/cm
- Potentiel accélérateur des électrons : 70 v
- Pouvoir de résolution de l'appareil permettant une séparation aisée des doublets de masse dus par exemple aux groupements O et CH₄ ou N et CH₂.

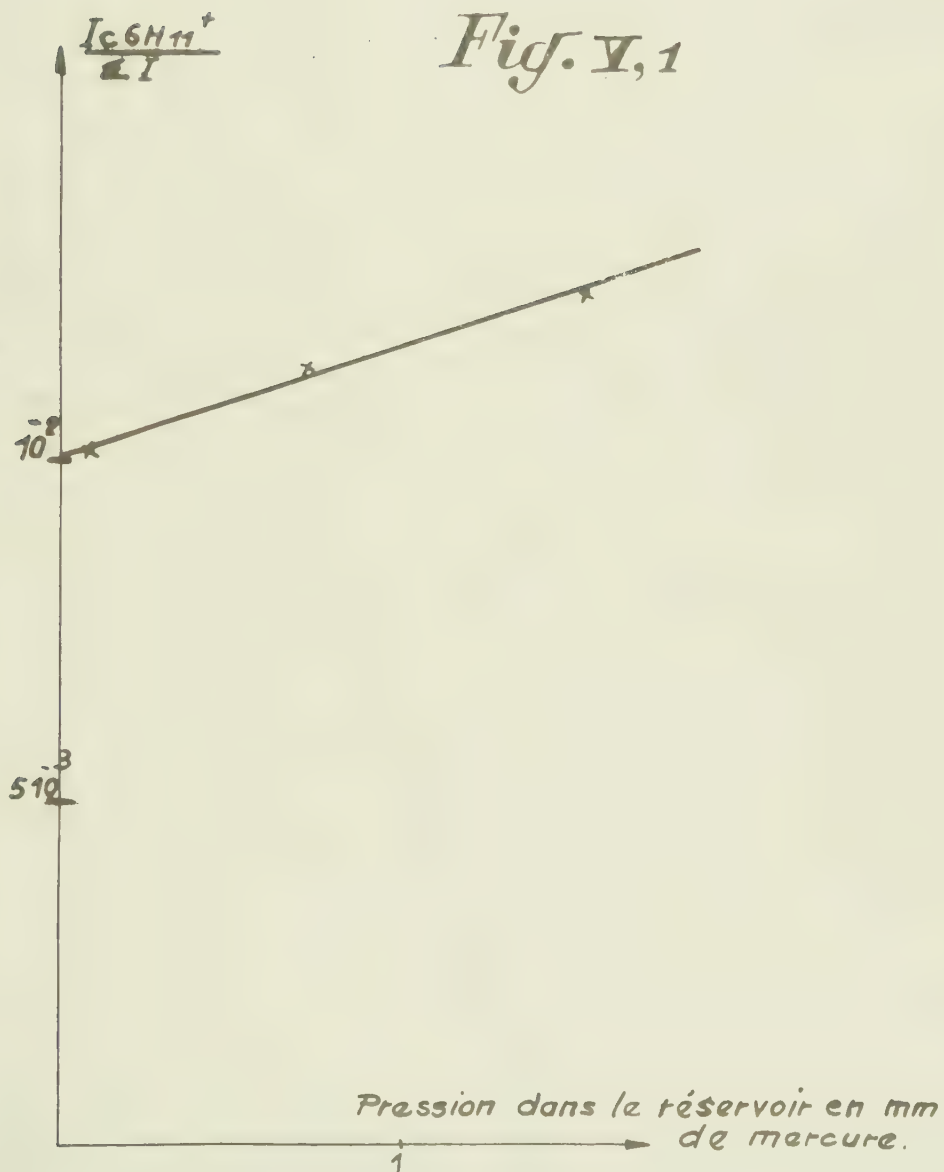
I - REACTIONS ION-MOLECULE DANS LE CYCLOHEXANE

Si l'on mesure les intensités relatives des ions par rapport au courant d'ionisation total ou au courant d'ion parent $C_6H_{12}^+$, on observe seulement deux ions dont l'intensité croît en fonction de la pression dans le réservoir entre 7.10^{-2} et 1,5 mm de mercure: ce sont les ions $C_6H_{10}^+$ et $C_6H_{11}^+$ (cf Fig.V,1 et V,2). Cet accroissement est d'autant plus net que les abondances de ces ions dans le spectre de masse de cy- C_6H_{12} sont très faibles (respectivement 0,05 % et 1,01 % du courant total). Les ordonnées à l'origine des droites représentant les variations de $\frac{\int C_6H_{11}^+}{\sum \int}$ et $\frac{\int C_6H_{10}^+}{\int C_6H_{12}^+}$ en fonction de la pression correspondent respectivement à la contribution des ions primaires $C_6H_{11}^+$ et $C_6H_{10}^+$ dans le spectre de masse du cyclohexane.

Remarquons que l'ion de masse 85, essentiellement $^{13}C^{12}C_5H_{12}$, ne montre dans le domaine de pression étudié aucune croissance qui puisse être attribuée à l'apparition d'un ion $C_6H_{13}^+$. L'absence de cyclohexane protoné a également été signalée par HENGLEIN(51a); la formation de molécules protonées stables n'a

Formation de l'ion secondaire
 $C_6H_{11}^+$

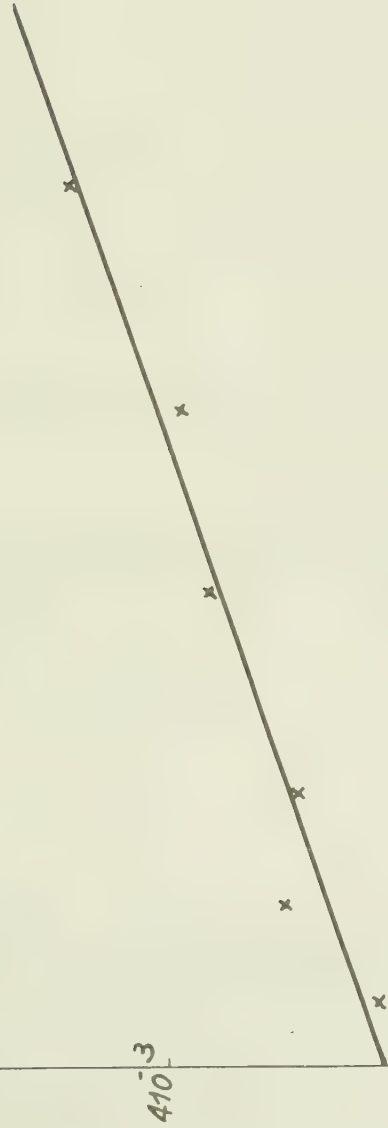
Fig. V, 1



Formation de l'ion secondaire $\text{C}_6\text{H}_{10}^+$

Fig. V, 2

$$\frac{I_{\text{C}_6\text{H}_{10}^+}}{I_{\text{C}_6\text{H}_{12}^+}}$$



Pression dans le réservoir
en mm de mercure.

d'ailleurs, jamais été observée pour des hydrocarbures de nombre de carbone supérieur à 3^{(51a)(32)}.

A. Formation de l'ion secondaire $C_6H_{10}^+$

Cet ion ne peut provenir que de réactions de transfert d' H_2^- de cy- C_6H_{12} sur divers ions fragments. En effet, il ne peut pas être attribué à une réaction de transfert de charge de l'ion cyclohexane sur du cyclohexène présent comme impureté ($C_6H_{12}^+ + C_6H_{10} \longrightarrow C_6H_{12} + C_6H_{10}^+$), la concentration de ce dernier étant trop faible (inférieure à 10^{-4} en fraction molaire) pour rendre compte de l'accroissement de $C_6H_{10}^+$ observé.

D'après le Tableau IV,11, les ions fragments d'abondance supérieure à quelques % pour lesquels les réactions de transfert d' H_2^- sont énergétiquement possibles sont peu nombreux. Afin de déterminer lesquels parmi ces ions peuvent être rendus responsables de ces réactions, nous avons mesuré le potentiel d'apparition de l'ion secondaire $C_6H_{10}^+$ par la méthode d'extrapolation linéaire (extrapolation de la partie croissante-linéaire des courbes d'ionisation). Pour cela, nous avons représenté sur la Figure V,3, en fonction du potentiel accélérateur des électrons, les intensités normalisées au maximum des courbes d'ionisation de l'ion $C_6H_{10}^+$ et de l'ion $C_6H_{12}^+$ pris comme étalon. On obtient ainsi pour le potentiel d'apparition de $C_6H_{10}^+$:

$$P.A. C_6H_{10}^+ = 11,4 \pm 0,5 \text{ v}$$

en rapportant l'échelle des énergies des électrons au potentiel d'apparition de $C_6H_{12}^+$ déterminé par HISSEL⁽¹⁸⁹⁾ : $P.A. C_6H_{12}^+ = 11,0 \pm 0,2 \text{ v}^{(*)}$.

Comparons cette valeur de $P.A. C_6H_{10}^+$ aux potentiels d'apparition des ions fragments les plus abondants pour lesquels la réaction de transfert d' H_2^- soit exothermique, déterminés par le même auteur :

$$P.A. C_4H_8^+ = 11,6 \pm 0,2 \text{ v}$$

$$P.A. C_3H_6^+ = 12,0 \pm 0,2 \text{ v}$$

$$P.A. C_2H_4^+ = 12,3 \pm 0,2 \text{ v}$$

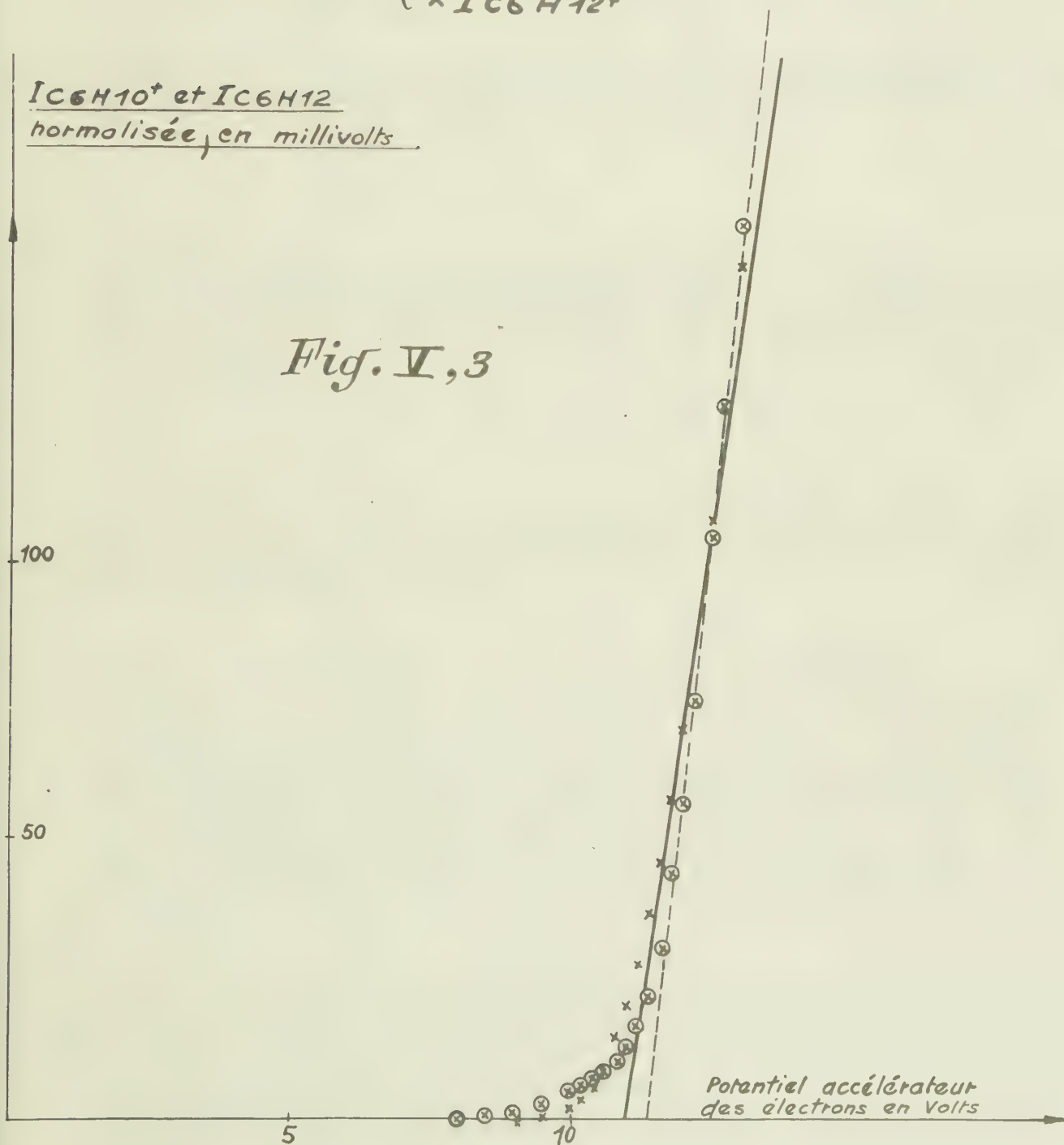
(*) Bien qu'une valeur plus récente du potentiel d'ionisation de cy- C_6H_{12} ait été obtenue par photoionisation⁽⁴⁹⁾ ($P.I. C_6H_{12} = 9,88 \pm 0,02 \text{ eV}$), nous prenons la valeur de Hissel comme référence car la méthode utilisée par cet auteur était la même que la nôtre. La valeur obtenue par WATANABE & coll. n'est cependant pas en contradiction avec nos résultats car le seuil d'apparition des ions $C_6H_{12}^+$ (c'est-à-dire l'énergie minimum des électrons donnant naissance à un courant ionique en-core détectable) est situé effectivement à $9,8 \pm 0,2 \text{ eV}$ (cf Fig.V,3).

Potentiel d'apparition de l'ion $C_6H_{10}^+$
Comparativement à celui de l'ion $C_6H_{12}^+$

{ ● $I_{C_6H_{10}^+}$
 x $I_{C_6H_{12}^+}$

$I_{C_6H_{10}^+}$ et $I_{C_6H_{12}^+}$
normalisée, en millivolts

Fig. V, 3



On voit que les ions $C_4H_8^+$ ou $C_3H_6^+$ peuvent être rendus responsables de telles réactions.

Connaissant les ions primaires réactifs, nous pouvons maintenant calculer les constantes de vitesse des réactions:



ou plutôt une constante de vitesse correspondant à la somme des deux ions primaires possibles. D'après les expressions (I) et (II), k étant la constante de vitesse d'une des réactions bimoléculaires (1) ou (2), on a

$$\frac{J_{C_6H_{10}^+}}{J_p} = \lambda k p_r M_p^{\frac{1}{2}}$$

où p_r est la pression dans le réservoir, M_p la masse de l'ion primaire correspondant et λ un facteur de proportionnalité qui dépend de la géométrie de la chambre d'ionisation et du champ extracteur auquel sont soumis les ions dans la chambre. Si plusieurs ions primaires sont responsables de la formation de $C_6H_{10}^+$, on peut alors écrire :

$$J_{C_6H_{10}^+} = \lambda p_r \sum k_i M_{p_i}^{\frac{1}{2}} J_{p_i}$$

où J_{p_i} et M_{p_i} représentent l'intensité et la masse du i ème ion primaire réactif et k_i la constante de vitesse correspondante. En admettant que les deux ions $C_4H_8^+$ et $C_3H_6^+$ sont également réactifs, nous pouvons définir⁽¹⁹⁸⁾ une constante de vitesse moyenne k' telle que :

$$\frac{J_{C_6H_{10}^+}}{J_{C_6H_{12}^+}} = \lambda p_r k' \sum \left[(M_{p_i})^{\frac{1}{2}} \frac{J_{p_i}}{J_{C_6H_{12}^+}} \right]$$

La détermination du facteur λ peut s'effectuer en mesurant le rapport $\frac{i_s}{i_p}$ des intensités des ions secondaire et primaire, correspondant à une réaction ion-molécule dont la constante de vitesse est connue. Nous avons choisi comme référence la réaction : $CH_4^+ + CH_4 \longrightarrow CH_5^+ + CH_3$ (3), qui a été étudiée par divers auteurs⁽¹⁹⁹⁾⁽²⁰⁰⁾⁽²⁰¹⁾ dans des conditions proches des nôtres, avec des ions de vitesse thermique^(*). Si l'on se rapporte aux valeurs de k_3 obtenues par TAL'ROZE & FRANKEVICH⁽¹⁹⁹⁾ et par HAND & VON WEYSSENHOFF⁽²⁰⁰⁾, qui

(*) Dans nos expériences, l'intensité du champ extracteur était très faible ($\approx 0,2$ v/cm) et la vitesse des ions dans la chambre d'ionisation quasi-thermique.

sont en bon accord ($k_3 = 1,16 \cdot 10^{-9}$ et $k_3 = 1,10 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ respectivement), on obtient d'après la valeur de $\frac{J_{\text{CH}_5^+}}{J_{\text{CH}_4^+}}$ pour $p_r = 1 \text{ mm}$ de mercure:

$$\lambda = 1,97 \cdot 10^6 \text{ s g}^{-1} \frac{1}{2 \text{ mm Hg}} \text{ cm}^{-3}$$

D'après la pente de la droite de la figure V,2, sachant que $\frac{J_{\text{C}_4\text{H}_8^+}}{J_{\text{C}_6\text{H}_{12}^+}} = 1,36$ et $\frac{J_{\text{C}_3\text{H}_6^+}}{J_{\text{C}_6\text{H}_{12}^+}} = 0,340$, on détermine pour la constante de vitesse $\overline{k'}$:

$$\overline{k'} = 5,7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$$

B. Formation de l'ion secondaire $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$

Cet ion peut seulement être issu de réactions de transfert d' H^- de $\text{cy-C}_6\text{H}_{12}$ sur plusieurs ions primaires, de faible abondance (inférieure à 4 % de l'ionisation totale), tels que les ions C_2H_3^+ , C_3H_7^+ , C_2H_5^+ , C_2H_4^+ , C_4H_6^+ , C_3H_4^+ , ainsi que l'indique le Tableau IV,10 :



On peut écrire, de même que précédemment :

$$J_{\text{C}_6\text{H}_{11}^+} = \lambda_{p_r} \sum (k_i M_{p_i})^{1/2} J_{p_i}$$

où J_{p_i} et M_{p_i} représentent l'intensité et la masse du i ème ion primaire réactif et k_i la constante de vitesse de cet ion suivant la réaction (4). Si l'on admet que tous les ions cités plus haut sont également réactifs, on peut définir la constante de vitesse moyenne, $\overline{k''}$, telle que

$$\frac{J_{\text{C}_6\text{H}_{11}^+}}{\sum J} = \lambda_{p_r} \overline{k''} \sum \left[(M_{p_i})^{1/2} \frac{J_{p_i}}{\sum J} \right]$$

On détermine alors $\overline{k''}$ d'après la pente de la droite représentant la variation de $\frac{J_{\text{C}_6\text{H}_{11}^+}}{\sum J}$ en fonction de la pression dans le réservoir (cf Fig.V,1), en prenant pour λ la même valeur que précédemment :

$$\overline{k''} \approx 8,0 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1} (*)$$

(*) Cette valeur est anormalement élevée, ce qui oblige à considérer que d'autres ions primaires participent à la production de $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$, en contradiction avec les données thermochimiques. Cette interprétation ressort des travaux non publiés de F.ABRAMSON & J.H.FUTRELL (communication privée) effectués à l'aide d'un double spectromètre de masse.

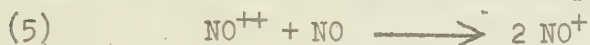
II - REACTIONS ION-MOLECULE DANS LES MELANGES CYCLOHEXANE + NO

Nous décrirons d'abord les résultats obtenus dans NO seul.

A. Réactions ion-molécule dans NO

Nous avons représenté sur la Figure V,4 la variation, sous l'impact d'électrons de 70 eV, des intensités relatives (par rapport à l'ion NO^+ isotopique de masse 31) des ions N^+ , O^+ , NO^{++} et d'un ion de masse apparente $(\frac{m}{e})_{\text{app}} = 60$; on observe une décroissance de l'ion NO^{++} avec la pression et l'apparition simultanée de l'ion de masse 60, tandis que les intensités des ions O^+ et N^+ restent constantes.

D'autre part, sous l'impact d'électrons d'énergie inférieure au seuil d'apparition de l'ion NO^{++} ($\text{P.A. NO}^{++} = 39,8 \text{ eV}^{(202)}$), on n'observe plus de formation d'ions de masse 60 : la décroissance de NO^{++} et la formation d'ions de masse 60 peut donc être attribuée au processus de transfert de charge :



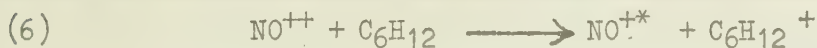
se produisant d'une part dans la chambre d'ionisation, d'autre part dans le tube analyseur; en effet, les ions NO^+ formés en vol dans un tel processus seront collectés sous la masse apparente⁽¹⁹⁶⁾ :

$$\left(\frac{m}{e}\right)_{\text{app}} = \frac{\left(\frac{m}{e} \text{ ion produit}\right)^2}{\frac{m}{e} \text{ ion primaire}} = 60$$

Nous pouvons comparer ces résultats à ceux obtenus par HENGLEIN & MUCCINI^{(51a)(51b)} dans une étude des réactions de transfert de charge par la méthode de CERMAK⁽²⁰³⁾, où seuls les ions secondaires étaient collectés. Dans cette étude, des ions secondaires N^+ et O^+ apparaissaient sous un potentiel accélérateur des électrons égal au potentiel d'ionisation double de NO par suite des réactions de transfert de charge dissociatives :



Avec notre appareil qui ne sépare pas les ions primaires des ions secondaires, il était impossible de déceler les ions N^+ et O^+ issus de ces réactions. Nous avons toutefois observé ces ions dans l'étude du mélange cyclohexane + NO, comme on le verra au paragraphe suivant; ils résultent alors du transfert de charge



suivi de la dissociation de NO^{+*} .

Variations des intensités relatives des principaux ions de NO , en fonction de la pression dans le réservoir.

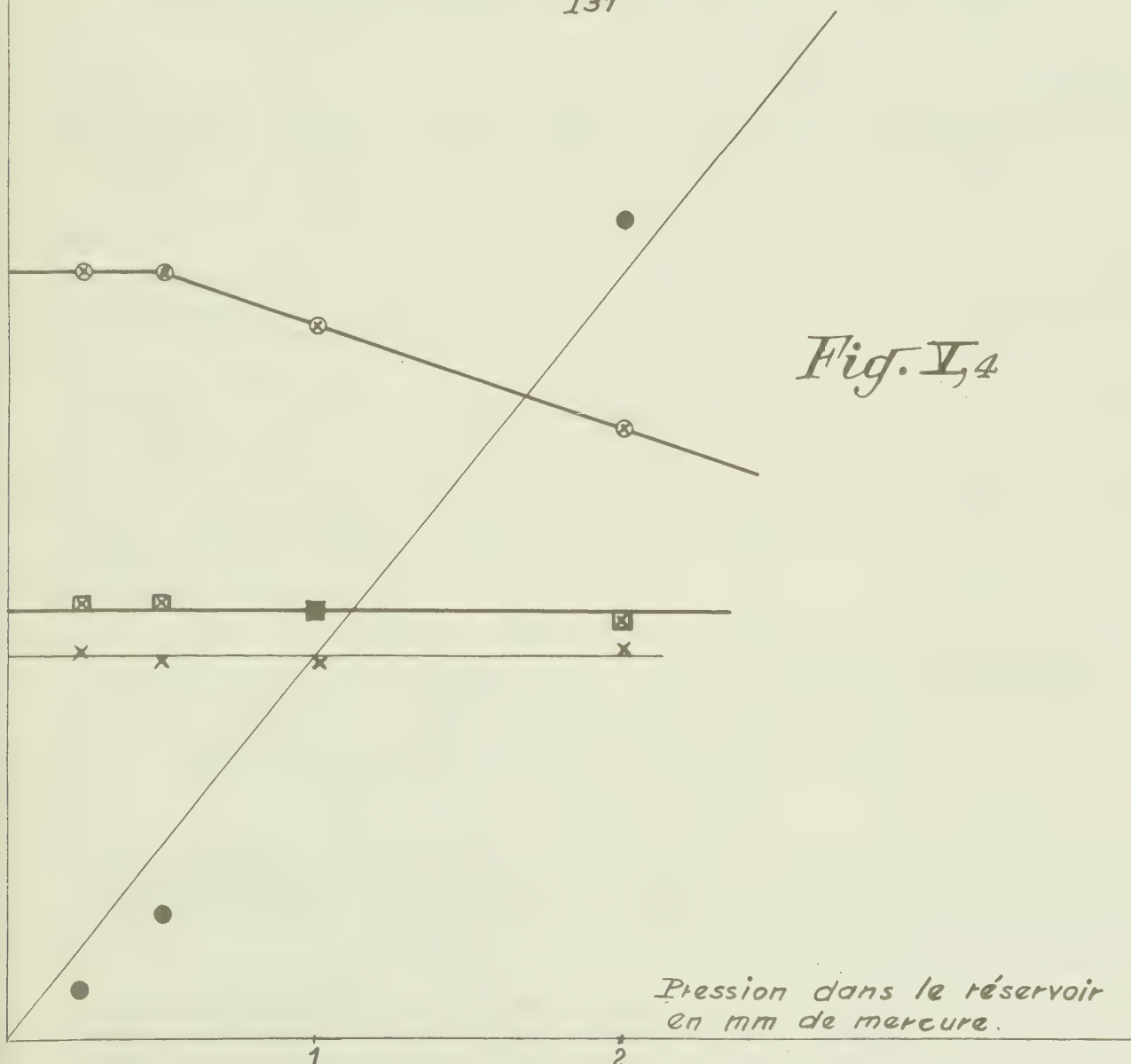
$\frac{I}{I_{31}}$ voir échelles des ordonnées ci-contre

$\otimes \frac{I_{\text{NO}^{++}}}{I_{31}} : 1\text{cm} \longleftrightarrow 0,4$

$\boxtimes \frac{I_{\text{N}^+}}{I_{31}} : 1\text{cm} \longleftrightarrow 0,4$

$\times \frac{I_{\text{O}^+}}{I_{31}} : 1\text{cm} \longleftrightarrow 0,1$

$\bullet \frac{I_{60}}{I_{31}} : 1\text{cm} \longleftrightarrow 0,002$



B. Réactions ion-molécule dans les mélanges cyclohexane + NO

Dans un mélange 1:2 de cyclohexane et de NO (pression totale dans le réservoir, 3mm), l'on observe (Tableau V,1) par rapport à NO seul une décroissance de $\frac{J_{NO^{++}}}{J_{NO^+}}$ et un accroissement de $\frac{J_{N^+}}{J_{NO^+}}$, $\frac{J_{O^+}}{J_{NO^+}}$ et de $\frac{J_{60}}{J_{NO^+}}$ et, par rapport à C₆H₁₂ seul, un accroissement des intensités des ions C₆H₁₀⁺ et C₆H₁₁⁺ relativement à l'ionisation totale du cyclohexane. Par contre, on n'observe aucune variation de l'intensité relative de l'ion cyclohexane ni l'apparition d'ions pouvant

Tableau V,1

Variations des intensités relatives de divers ions fragments de NO et du cyclohexane dans des mélanges NO + cyclohexane et NO + Xénon

Intensités relatives des ions(*)	$\frac{J_{N^+}}{J_{31}}$	$\frac{J_{NO^{++}}}{J_{31}}$	$\frac{J_{O^+}}{J_{31}}$	$\frac{J_{60}}{J_{31}}$	$\frac{J_{C_6H_{11}^+}}{\sum J_{ions C_6H_{12}}}$	$\frac{J_{C_6H_{10}^+}}{\sum J_{ions C_6H_{12}}}$
NO seul (p _r = 1,97 mm Hg)	2,8	4,04	0,625	0,0025		
cy-C ₆ H ₁₂ seul (p _r = 0,95 mm Hg)					1,15.10 ⁻²	0,78.10 ⁻³
NO(p _r =1,97mm Hg) + cy-C ₆ H ₁₂ (p _r =0,95mm Hg)	4,25	3,37	0,83	0,035	1,44.10 ⁻²	1,14.10 ⁻³
NO(p _r = 2 mm Hg) + Xénon (p _r =0,89mm Hg)	4,95	3,65	1,01	0,0113		

(*) Il était commode de caractériser NO⁺ par les ions isotopiques de masse 31 (¹⁵N¹⁶O⁺ + ¹⁴N¹⁷O⁺) plutôt que par l'ion de masse 30 (¹⁴N¹⁶O⁺) pour éviter de saturer l'appareil de mesure.

être attribués à des réactions de NO avec les ions hydrocarbonés, analogues à ses réactions d'addition sur des radicaux libres.

Ces dernières observations ne sont pas surprenantes car des réactions d'addition exigeraient la présence d'un troisième corps, c'est-à-dire des pressions bien supérieures à celle qui règne dans la chambre d'ionisation de notre spectromètre de masse (inférieure à 10⁻⁵ mm de mercure).

Dans le mélange cyclohexane + NO, le transfert de charge est favorisé car la réaction (6) s'ajoute à (5). En effet, l'addition à l'oxyde azotique d'un gaz tel que le xénon, dont le potentiel d'ionisation est peu différent de celui du cyclohexane (P.I.Xe = 12,15 eV⁽²⁰⁴⁾), conduit également à une diminution de $\frac{J_{NO^{++}}}{J_{NO^+}}$ et à un accroissement de $\frac{J_{N^+}}{J_{NO^+}}$ et $\frac{J_{O^+}}{J_{NO^+}}$ (cf Tableau V,1).

L'excès d'énergie disponible dans les réactions (5) et (6) est tel (≈ 20 eV) que les ions NO^+ et $C_6H_{12}^+$, formés par transfert de charge, peuvent se dissocier; ceci permet d'interpréter l'accroissement de $\frac{J_{N^+}}{J_{NO^+}}$ et $\frac{J_{O^+}}{J_{NO^+}}$.

En ce qui concerne $C_6H_{12}^+$, l'accroissement de l'intensité relative de ses ions fragments peut ne pas être observable; mais si ces ions réagissent ultérieurement avec le cyclohexane suivant les réactions (1), (2) et (4), l'accroissement des intensités des ions résultants, $C_6H_{10}^+$ et $C_6H_{11}^+$, peut être suffisant pour rendre compte de l'augmentation observée de $\frac{J_{C_6H_{10}^+}}{\sum J_{ions\ C_6H_{12}}}$ et $\frac{J_{C_6H_{11}^+}}{\sum J_{ions\ C_6H_{12}}}$.

Néanmoins, l'accroissement de $\frac{J_{O^+}}{J_{NO^+}}$ et $\frac{J_{C_6H_{10}^+}}{\sum J_{ions\ C_6H_{12}}}$ peut être

attribué également en partie à une réaction thermique entre le cyclohexane et NO dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse. Pour nous en assurer, nous avons étudié la variation des intensités relatives des différents ions du cyclohexane et de NO dans un mélange cyclohexane + NO sous des conditions de pression telles ($p_r = 0,2$ mm de mercure) qu'aucune réaction ion-molécule ne puisse se produire dans la chambre d'ionisation.

Nous avons d'abord chauffé chaque gaz séparément dans deux réservoirs indépendants jusqu'à une température voisine de celle qui règne dans la chambre d'ionisation ($144^\circ C$) et introduit alternativement l'un ou l'autre des gaz dans celle-ci: on observe alors un léger accroissement de $\frac{J_{C_6H_{10}^+}}{\sum J_{ions\ C_6H_{12}}}$ et un

accroissement plus important de $\frac{J_{O^+}}{J_{NO^+}}$ (2ème ligne du Tableau V,2); si maintenant on mélange les deux gaz pendant quelques minutes avant de les introduire simultanément dans la chambre d'ionisation, on observe un nouvel accroissement de

$\frac{J_{C_6H_{10}^+}}{\sum J_{ions\ C_6H_{12}}}$ et $\frac{J_{O^+}}{J_{NO^+}}$ (3ème ligne du Tableau V,2). Ce dernier accroissement doit alors être attribué à une réaction thermique entre le cyclohexane et NO à $144^\circ C$ (*). L'accroissement de l'intensité de l'ion O^+ pourrait provenir d'une réaction en surface conduisant à la formation de NO_2 , grâce probablement à la

(*) Cette réaction thermique ne se produit plus dès $70^\circ C$, température à laquelle on n'observe plus aucun accroissement de $\frac{J_{C_6H_{10}^+}}{\sum J_{ions\ C_6H_{12}}}$ et $\frac{J_{O^+}}{J_{NO^+}}$ en mélangeant les deux gaz avant leur introduction dans la chambre.

Tableau V,2

Variations des intensités relatives des ions O^+ et $C_6H_{10}^+$ dans le cyclohexane, NO, et leur mélange, sous faible pression, après chauffage de ces deux gaz à la température de la chambre d'ionisation		
	$\frac{J_{O^+}}{J_{31} (*)}$	$\frac{J_{C_6H_{10}^+}}{\sum J_{ions \text{ cyclohexane}}}$
NO seul ($p_r = 5.10^{-2}$ mm Hg) ou cy- C_6H_{12} seul ($p_r = 5,1.10^{-2}$ mm Hg) maintenus à température ambiante	0,53	$0,50. 10^{-3}$
NO seul ($p_r = 5.10^{-2}$ mm Hg) ou cy- C_6H_{12} seul ($p_r = 5,1.10^{-2}$ mm Hg) après chauffage à $144^\circ C$	0,71	$0,55. 10^{-3}$
NO ($p_r = 5.10^{-2}$ mm Hg) + cy- C_6H_{12} ($p_r = 5,1.10^{-2}$ mm Hg) après chauffage à $144^\circ C$ et contact des deux gaz pendant quelques minutes	0,97	$0,59. 10^{-3}$
(*) Voir note du Tableau précédent		

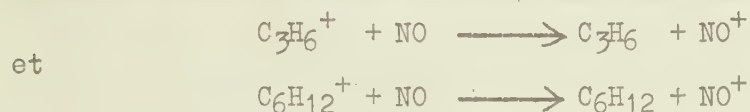
présence d'eau adsorbée sur les parois; nous ignorons cependant quel serait le rôle joué par le cyclohexane en favorisant une telle réaction et suivant quel mécanisme serait produit le cyclohexène dont la formation est indiquée par l'accroissement de l'intensité de l'ion $C_6H_{10}^+$. Ce dernier accroissement est par ailleurs insuffisant pour rendre compte de l'augmentation de l'intensité relative de $C_6H_{10}^+$ observée dans l'impact électronique des mélanges cyclohexane + NO aux pressions plus élevées pour lesquelles les réactions ion-molécule sont possibles (cf Tableau V,1): une partie de cet accroissement doit donc provenir de l'augmentation relative des ions $C_4H_8^+$ et $C_3H_6^+$ suivie des réactions (1) et (2).

En résumé, nous n'avons observé aucune réaction ion-molécule proprement dite entre le cyclohexane et NO (réaction conduisant à la formation de liaisons chimiques à partir des deux molécules). Cependant, des réactions de transfert de charge de l'ion NO^{++} sont favorisées par l'accroissement de pression dans le mélange et peuvent conduire à une dissociation des ions simplement chargés formés, $C_6H_{12}^+$ et NO^+ , suivie des réactions ion-molécule déjà observées dans le cyclohexane seul.

III - DISCUSSION

Cette étude confirme les résultats que nous avons obtenus lors de la radiolyse de mélanges isotopiques de cyclohexane gazeux en l'absence et en présence de NO, montrant l'existence de réactions ion-molécule de transfert d'H₂⁻ du cyclohexane sur les ions C₃H₆⁺ (indiquées par la formation de C₃D₆H₂ et C₃H₆D₂) et de transfert d'H⁻ de cy-C₆H₁₂ sur divers ions fragments tels que C₂H₅⁺ et C₃H₇⁺ (indiquées par la formation de C₂H₅D et C₃H₇D). Par ailleurs, les valeurs obtenues pour les constantes de vitesse de ces réactions (k transfert d'H₂⁻ $\approx 5.10^{-11}$ cm³s⁻¹ et k transfert d'H⁻ $\approx 8.10^{-9}$ cm³s⁻¹) indiquent qu'en radiolyse, sous des pressions beaucoup plus élevées que dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse, les ions secondaires C₆H₁₀⁺ et C₆H₁₁⁺ deviendront des ions préondérants.

L'absence de toute autre réaction ion-molécule (en particulier sur les mélanges cyclohexane + NO) dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse n'exclut pas que d'autres réactions puissent se produire dans les conditions très différentes de la radiolyse. En effet, l'analyse des produits de radiolyse nous a permis d'observer des réactions ion-molécule de constante de vitesse aussi basse que 10⁻¹⁵ cm³ s⁻¹ alors que le seuil détectable par spectrométrie de masse dans les conditions décrites est d'environ 10⁻¹¹ cm³s⁻¹. Par ailleurs, les réactions de transfert de charge entre divers ions du cyclohexane et NO étaient difficilement observables dans notre étude par spectrométrie de masse. C'est pour cette dernière raison que nous avons attribué aux réactions de transfert de charge



non observées dans le spectromètre de masse l'accroissement de la formation de C₃H₆ et C₃D₆ et la diminution des rendements de C₃D₆H₂ et C₃H₆D₂, observés dans la radiolyse des mélanges cy-C₆H₁₂ + cy-C₆D₁₂, en présence de NO, ainsi que l'accroissement apparent de la formation de cyclohexène.

Considérons, d'après ce que nous venons de dire, l'effet de NO sur les réactions entre le cyclohexane et les ions hydrocarbonés en radiolyse. Les réactions rapides, observables par spectrométrie de masse (transfert de H⁻ ou H₂⁻ de cy-C₆H₁₂ sur divers ions fragments) ont lieu presque à chaque collision et seront peu influencées par la présence de NO. Par contre, les réactions plus lentes, observables seulement dans les conditions de la radiolyse (réactions d'échange isotopique produisant C₆H₁₀D₂, C₆D₁₀H₂ et C₆H₁₁D) pourraient être inhibées soit par l'addition de NO sur les ions possédant un électron célibataire (réaction à 3 corps, dont la probabilité croît avec le carré de la pression), soit peut-être par la formation de complexes lâches⁽¹⁸⁰⁾ entre un ion et une molécule de NO, grâce au caractère légèrement polaire de l'oxyde azotique, soit enfin par l'attachement des électrons sur NO si celui-ci conduit à une diminution de la durée de vie des ions par rapport à la neutralisation.

Pour éclairer ces questions, il serait nécessaire d'effectuer l'étude cinétique de l'influence de NO sur des réactions ioniques qui, tout en étant relativement lentes, donnent, dans la radiolyse aux pressions subatmosphériques, des quantités pondérables de produits.

C O N C L U S I O N

Le travail que nous avons décrit était dirigé principalement suivant deux voies. D'une part, nous avons cherché à déterminer la nature des réactions secondaires qui se produisent en milieux liquide et gazeux par suite de l'interception de radicaux hydrocarbonés par NO, du fait de l'instabilité des produits nitrosés formés. D'autre part, cette étude ayant montré que les produits nitrosés ne donnaient lieu à aucune réaction secondaire gênante sous une concentration de NO de quelques moles % dans le cyclohexane gazeux, nous avons étudié de manière approfondie la radiolyse de cet hydrocarbure en utilisant NO comme intercepteur.

I - REACTIONS SECONDAIRES DES PRODUITS NITROSES - LIMITATIONS DE L'EMPLOI DE NO COMME INTERCEPTEUR DE RADICAUX LIBRES

Les composés nitrosés RNO réagissent différemment suivant l'état physique du milieu où ils sont produits (cf ligne suivante).

En phase liquide, ils forment avec NO, même présent en faible concentration ($[NO] = 2.10^{-4} N$), des complexes de formule $[R NO, NO]$ plutôt que de se dimériser ou de s'isomériser en oxime $R'CH=NOH$.

Dans un hydrocarbure qui présente une liaison C--H particulièrement fragile, comme le cumène, ces complexes peuvent alors amorcer une décomposition en chaîne par arrachement de l'hydrogène labile avec formation d'azote moléculaire et d'alcool. Ainsi, le cumène peut être oxydé par NO suivant une réaction en chaîne très longue ($L = 10^4$).

Par contre, dans un hydrocarbure comme le cyclohexane, ces complexes ne produisent pas de décomposition en chaîne; ils réagissent avec NO en formant des entités de formule globale $[R NO (NO)_2]$ dont la durée de vie est suffisante, à l'état liquide, pour qu'elles subissent des réarrangements atomiques avec formation de produits stables (cyclohexanone, cyclohexène, nitrate de cyclohexyle quand $R \equiv cy-C_6H_{11}$). Certains produits azotés (NO_3H , NO_2H), formés lors de cette décomposition moléculaire des entités $[R NO (NO)_2]$, conduisent alors par différents équilibres secondaires avec NO à un accroissement de la consommation en oxyde azotique par rapport à celle résultant de l'interception des radicaux formés.

En phase gazeuse, par contre, dans le cyclohexane, l'isomérisation en oxime des composés RNO sur les parois peut entrer en compétition avec la formation des complexes $[RNO(NO)_2]$ et cette isomérisation est prépondérante pour des concentrations de NO inférieures à 10^{-3} mole/l.

Des plus, les complexes $[RNO(NO)_2]$, sous une pression de l'ordre de 300 mm de mercure, ont le temps de se décomposer par voie radicalaire, suivant $[RNO(NO)_2] \longrightarrow N_2 + R\cdot + NO_3\cdot$, avant d'avoir subi une collision désactivante. Il en résulte alors un disproportionnement en chaîne de l'oxyde azotique avec formation de N_2 et de NO_2 , ce dernier pouvant conduire à la formation de produits nitrés hydrocarbonés.

De ces différents résultats découlent les conclusions suivantes, concernant l'utilisation de NO comme intercepteur de radicaux libres :

- en phase liquide, l'oxyde azotique peut être utilisé comme intercepteur de radicaux libres avec des hydrocarbures saturés ne possédant pas d'hydrogène labile, pour des facteurs de conversion très faibles (inférieurs à 10^{-2} %).
- A des conversions plus élevées et en présence de composés oléfiniques, les oxydes supérieurs de l'azote formés lors des réactions secondaires pourraient conduire à des perturbations importantes;

- en phase gazeuse, NO peut être utilisé comme intercepteur de radicaux, sans réactions secondaires gênantes, à des concentrations inférieures à quelques moles % sous des pressions subatmosphériques.

II.- ETUDE DE LA RADIOLYSE DU CYCLOHEXANE GAZEUX

L'étude détaillée de la composition isotopique des produits issus de la radiolyse de mélanges de $cy-C_6H_{12}$ et $cy-C_6D_{12}$ en l'absence et en présence de NO a permis de distinguer, parmi ces produits, ceux issus de décompositions monomoléculaires, ceux issus de réactions bimoléculaires ioniques et ceux issus de réactions radicalaires. Nous avons ainsi déterminé les rendements des différents types de radicaux formés au cours de la radiolyse ainsi que ceux de quelques ions fragments. Par ailleurs, nous avons observé des effets isotopiques considérables favorisant la formation des radicaux hydrogénés lors de la dissociation avec migration d'atome H.

L'existence dans le cyclohexane de réactions ion-molécule de transfert d' $H\cdot$ et de transfert d' $H_2\cdot$, donnant naissance à des ions $C_6H_{10}^+$ et $C_6H_{11}^+$, suggérée par cette étude, a été confirmée par une étude parallèle par spectrométrie de masse; les valeurs des constantes de vitesse de ces réactions indiquent que les ions $C_6H_{10}^+$ et $C_6H_{11}^+$ sont des ions prépondérants dans les conditions de la radiolyse. Ces ions sont à l'origine de réactions d'échange isotopique en chaîne entre C_6H_{12} et C_6D_{12} conduisant à la formation des cyclohexanes isotopiques $C_6H_{10}D_2$, $C_6D_{10}H_2$ et $C_6H_{11}D$.

En plus des réactions avec les radicaux libres, NO peut effectuer des réactions de transfert de charge avec certains ions peu réactifs tels que $C_6H_{12}^+$ et $C_7H_6^+$; aucune autre réaction n'a été observée par spectrométrie de masse entre NO et les différents ions du cyclohexane.

Ces résultats montrent que l'étude de la radiolyse d'hydrocarbures gazeux est une méthode importante d'étude des réactions ioniques dans un domaine inaccessible à la spectrométrie de masse. D'une part la radiolyse est plus sélective quant aux processus de fragmentations qui doivent intervenir avant la désactivation par collision des ions excités (en 10^{-10} à 10^{-9} s alors que le temps de séjour des ions dans la source d'un spectromètre de masse est de 10^{-7} s)

D'autre part, on peut observer par radiolyse les produits de réactions ion-molécule trop lentes pour être vues par spectrométrie de masse, grâce aux pressions plus élevées, surtout au temps disponible jusqu'à la neutralisation des ions ($\sim 10^{-3}$ s).

Plusieurs points restent cependant à éclaircir concernant l'influence de NO sur les processus ioniques: influence sur la durée de vie des ions par rapport à la neutralisation d'une part, grâce à sa propriété de capteur d'électrons; influence sur la réactivité des ions dans les réactions ion-molécule les plus lentes d'autre part, grâce à la formation éventuelle de complexes lâches avec les ions positifs. Afin d'élucider ces questions, il serait intéressant d'étudier l'influence de NO sur certaines réactions en chaîne ionique, telles que les réactions d'échange isotopique que nous avons observées dans la radiolyse du cyclohexane.

B I B L I O G R A P H I E

1. L.J.FORRESTAL & W.H.HAMILL - J.Amer.Chem.Soc.(1961) 83, 1535
2. J.R.NASH & W.H.HAMILL - J.Phys.Chem.(1962) 66 , 1097
3. E.A.CHERNIAK, E.COLLINSON & F.S.DAINTON - Trans.Far.Soc.(1964) 60, 1408
4. M.DURUP - Thèse de Doctorat d'Etat, Paris, 1964
5. KANG YANG - J.Phys.Chem.(1961) 65, 42
6. P.AUSLOOS, S.G.LIAS & I.B.SANDOVAL - Disc.Far.Soc.(1963) 36, 66
7. R.D.DOEPKER & P.AUSLOOS - J.Chem.Phys.(1966) 44, 1951
8. J.DURUP - J.Chim.Phys.(1959) 56, 873
9. H.A.BETHE - Handbuch der Physik, 24, part 1 (Springer, 1933)
10. A.ORE & A.LARSEN - Rad.Res.(1964) 21, 331
11. A.H.SAMUEL & J.L.MAGEE - J.Chem.Phys.(1953) 21, 1080
12. J.HOIGNE, W.G.BURNS, W.R.MARSH & T.GAUMANN - Helv.Chim.Acta (1964) 47, 247
13. W.FALCONER - Nature (1963) 198, 985
14. R.L.PLATZMAN - Intern.J. Appl.Rad.& Isotopes (1961) 10, 116
15. D.BECK & O.OSBERGHAUS - Zeit.für Phys.(1960) 160, 406
16. R.L.PLATZMAN - Rad.Res.(1962) 17, 419
17. W.P.JESSE - J.Chem.Phys.(1963) 38, 2774; R.L.PLATZMAN - J.Chem.Phys.(1963) 38, 2775
18. H.S.W.MASSEY & E.H.S.BURHOP - "Electronic and Ionic Impact Phenomena", Clarendon Press, Oxford, 1956
19. J.C.Y.CHEN - J.Chem.Phys.(1964) 40, 3507
20. H.FRÖHLICH & R.L.PLATZMAN - Phys.Rev.(1953) 92, 1152
21. J.L.MAGEE - Ann.Rev.Phys.Chem.(1961) 12, 389
22. G.R.FREEMAN - J.Chem.Phys.(1963) 39, 988
23. A.O.ALLEN & A.HUMMEL - Disc.Far.Soc.(1963) 36, 95
24. G.R.FREEMAN & J.M.FAYADH - J.Chem.Phys.(1965) 43, 86
25. O.H.LEBLANC Jr - J.Chem.Phys.(1959) 30, 1443
26. F.WILLIAMS - J.Amer.Chem.Soc.(1964) 86 , 3954
27. D.P.STEVENSON - J.Phys.Chem.(1957) 61, 1453
28. D.P.STEVENSON - Rad.Res.(1959) 10, 610
29. T.F.WILLIAMS - Trans.Far.Soc.(1961) 57, 755
30. J.DURUP - "Les réactions entre ions positifs et molécules en phase gazeuse - Application à la chimie des rayonnements". Gauthier-Villars, Paris, 1960

31. P.AUSLOOS & S.G.LIAS - J.Chem.Phys.(1965) 43, 127
32. M.S.B.MUNSON, J.L.FRANKLIN & P.H.FIELD - J.Phys.Chem.(1964) 68, 3098
33. R.P.DOEPKER & P.AUSLOOS - J.Chem.Phys.(1966) 44, 1951
34. J.H.FUTRELL - J.Amer.Chem.Soc.(1959) 81, 5921; J.Phys.Chem.(1960) 64, 1634
35. H.OKABE & J.R.McNESBY - J.Chem.Phys.(1962) 37, 1340
36. H.OKABE & D.A.BECKER - J.Chem.Phys.(1963) 39, 2549
37. R.M.NOYES - J.Amer.Chem.Soc.(1955) 77, 2042
38. A.KUPPERMANN & G.G.BELFORD - J.Chem.Phys.(1962) 36, 1427
39. KANG YANG & P.J.MANNO - a) J.Phys.Chem.(1959) 63, 752
b) J.Amer.Chem.Soc.(1959) 81, 3507
40. a) D.C.FROST & A.McDOWELL - J.Chem.Phys.(1958) 29, 1424
b) G.G.CLOUTIER & H.I.SCHIFF - J.Chem.Phys.(1959) 31, 793
41. N.E.BRADBURY - J.Chem.Phys.(1934) 2, 827
42. R.C.GUNTON & Ed.C.Y.INN - J.Chem.Phys.(1961) 35, 1896
43. R.C.GUNTON & T.M.SHAW - Phys.Rev.(1965) 140, A, 748
44. G.R.FREEMAN - J.Chem.Phys.(1965) 43, 93
45. M.A.BIONDI - Phys.Rev.(1963) 129, 1181
46. B.H.MAHAN & J.C.PERSON - J.Chem.Phys.(1964) 40, 392
47. J.L.MAGEE - Disc.Far.Soc.(1952) 12, 33
48. K.WATANABE - J.Chem.Phys.(1954) 22, 1564
49. K.WATANABE, T.NAKAYAMA & J.R.MOTTL - J.Quant.Spectrosc/Radiat.Transf.(1962) 2, 369
50. R.F.POTTIE, A.G.HARRISON & F.P.LOSSING - J.Amer.Chem.Soc.(1961) 83, 3204
51. A.HENGLEIN & G.A.MUCCINI - a) Z für Naturf.(1963) 18a, 753
b) " " " (1962) 17a, 452
52. R.P.DOEPKER & P.AUSLOOS - J.Chem.Phys.(1965) 42, 3746
53. D.F.EVANS - J.Chem.Soc.(1957) p.3885
54. W.KEMULA & A.GRABOWSKA - Bull.Acad.Pol.Sci.(Série Sc.Chim.) (1958) 6, 747
55. R.GRAJOWER & J.JORTNER - J.Amer.Chem.Soc.(1963) 85, 512
56. H.TSUBOMURA & R.S.MULLIKEN - J.Amer.Chem.Soc. (1960) 82, 5966
57. W.KEMULA & A.GRABOWSKA - Bull.Acad.Pol.Sci.(Série Sci.Chim.) (1960) 8, 517
58. A.GRABOWSKA - Spectrochim.Acta (1963) 19, 307
59. C.N.HINSHELWOOD - "Kinetics of chemical change", Oxford.Univ.Press, 1940
60. W.A.BRYCE & K.U.INGOLD - J.Chem.Phys.(1955) 23, 1968

61. A.MASCHKE , B.S.SHAPIRO & F.W.LAMPE - J.Amer.Chem.Soc.(1963) 85, 1876
62. J.G.CALVERT, S.S.THOMAS & P.L.HANST - J.Amer.Chem.Soc.(1960) 82, 1
63. H.T.J.CHILTON & B.G.GOWENLOCK - a) J.Chem.Soc.(1953) 3232
- b) J.Chem.Soc.(1954) 3174
64. F.W.DALBY - Can.J.Phys.(1958) 36, 1336
65. H.B.BROWN & G.C.PIMENTEL - J.Chem.Phys.(1958) 29, 883
66. M.I.CHRISTIE & J.S.FROST - Trans.Far.Soc.(1965) 61, 468
67. W.C.SLEPPY & J.G.CALVERT - J. Amer.Chem.Soc.(1959) 81, 769
68. A.SHEPP - J.Chem.Phys.(1956) 24, 939
69. B.G.GOWENLOCK & J.TROTMAN - J.Chem.Soc.(1955) 4190
70. L.BATT & B.G.GOWENLOCK - Trans.Far.Soc.(1960) 56, 682
71. E.MÜLLER, H.METZGER & D.FRIES - Angew.Chem.(1959) 71, 229
72. B.G.GOWENLOCK & J.TROTMAN - J.Chem.Soc.(1956) 1670
73. E.MÜLLER & H.METZGER - a) Chem.Ber.(1955) 88, 165, 1891
b) Chem.Ber.(1957) 90, 1179
E.MÜLLER & G.SCHMID c) Chem.Ber.(1959) 92, 514
74. B.A.GINGRAS & W.A.WATERS - J.Chem.Soc.(1954) 1920
75. L.PHILLIPS - Proc.Chem.Soc.(1961) 204
76. A.MASCHKE, B.S.SHAPIRO & F.W.LAMPE - J.Amer.Chem.Soc.(1964) 86, 1929
77. J.F.BROWN Jr - J.Amer.Chem.Soc.(1957) 79, 2480
78. E.BAMBERGER - Ber.(1918) 51, 634
79. L.G.DONARUMA & D.J.CARMODY - J.Org.Chem.(1957) 22, 635
80. M.I.CHRISTIE - Proc.Roy.Soc.(1958) A 249, 258
81. C.K.INGOLD & S.D.WEAVER - a) J.Chem.Soc.(1924) 125, 1456
Yu.A.ARBUZOV & T.A.PHISHA - b) Dokladi Akad.Nauk S.S.S.R.(1957) 116, 71
82. R.A.BACK , T.W.WOODWARD & K.A.McLACHLAN - Can.J.Chem.(1962) 40, 1380
83. K.W.SAUNDERS & H.A.TAYLOR - J.Chem.Phys.(1941) 9, 616
84. T.C.HALL Jr & F.E.BLACET - J.Chem.Phys.(1952) 20, 1745
85. M.S.NORRIS, S.A.FIECK & D.H.LICHTENFELS - Anal.Chem.(1955) 27, 1565
86. R.R.SAKAIDA, R.G.RINKER, R.F.CUFFEL & W.H.CORCORAN - Anal.Chem.(1961) 33, 32
87. V.H.DIBEIER, F.L.MOHLER, Ed.J.WELLS & R.M.REESE -J.of Res.of the N.B.S.(1950)
45, 288
88. F.L.MOHLER, V.H.DIBEIER & E.QUINN - J.Res.N.B.S. (1958) 61, 171
89. E.I.QUINN & F.L.MOHLER - J.Res.N.B.S.(1961) 65A, 93
90. V.H.DIBEIER, F.L.MOHLER & M. DE HEMPTINNE - J.Res. N.B.S.(1954) 53, 107

91. J.TURKEVICH, L.FRIEDMAN, E.SOLOMON & F.M.WRIGHTON - J.Amer.Chem.Soc.(1948) 70, 2638
92. F.E.CONDON - J.Amer.Chem.Soc.(1951) 73, 4675
93. W.H.McFADDEN - J.Phys.Chem.(1963) 67, 1074
94. F.L.MOHLER, V.H.DIBELER, L.WILLIAMSON & H.DEAN - J.Res. N.B.S.(1952) 48, 188
95. D.P.STEVENS & C.D.WAGNER - J.Chem.Phys.(1951) 19, 11
96. P.J.DYNE & J.A.STONE - Can.J.Chem.(1961) 39, 2381
97. S.K.HO & G.R.FREEMAN - J.Phys.Chem.(1964) 68, 2189
98. J.W.FALCONER & M.BURTON - J.Phys.Chem.(1963) 67, 1743
99. M.BURTON, J.CHANG, S.LIPSKY & M.P.REDDY - Rad.Res. (1958) 8, 203
100. G.R.FREEMAN - J.Chem.Phys.(1960) 33, 71
101. J.A.STONE & P.J.DYNE - Rad.Res.(1962) 17, 353
102. J.DAUPHIN - Thèse d'Ingénieur-Docteur, Paris, 1961
103. G.R.FREEMAN - Can.J.Chem.(1960) 38, 1043
104. S.Z.TOMA & W.H.HAMILL - J.Amer.Chem.Soc.(1964) 86, 4761
105. R.H.SCHULER - J.Phys.Chem. (1957) 61, 1472
106. S.Z.TOMA & W.H.HAMILL - J.Amer.Chem.Soc.(1964) 86, 1478
107. E.S.WAIGHT & P.WALKER - J.Chem.Soc.(1960) 2225
108. P.J.DYNE & W.M.JENKINSON - Can.J.Chem.(1961) 39, 2163
109. P.J.DYNE, J.DENHARTOG & D.R.SMITH - Disc.Far.Soc.(1963) 36, 135
110. J.Y.YANG, B.SCOTT & J.G.BURR - J.Phys.Chem.(1964) 68, 2014
111. M.CHER, C.S.HOLLINGSWORTH & B.BROWNING - J.Chem.Phys.(1964) 41, 2270
112. J.Y.YANG & I.MARCUS - a) J.Chem.Phys. (1965) 42, 3315
 b) " " " " 43, 1585
113. M.J.BOUILLLOT - Thèse de doctorat en Chimie-Physique, Paris, 1967 (à paraître)
114. T.D.NEVITT & L.P.REMSBERG - J.Phys.Chem.(1960) 64, 969
115. P.J.DYNE & W.M.JENKINSON - Can.J.Chem.(1960) 38, 539
116. R.R.HENTZ, J.Y.CHANG & M.BURTON - J.Phys.Chem.(1965) 69, 2027
117. H.A.DEWHURST - J.Phys.Chem. (1959) 63, 813
118. R.L.McCARTHY & A.McLACHLAN - Trans.Far.Soc.(1961) 57, 1107
119. F.C.GOODSPEED & J.G.BURR - J.Chem.Phys.(1964) 40, 1433
120. L.BOUBY - Thèse de Doctorat d'Etat, Paris, 1963

121. T.J.HARDWICK - J.Phys.Chem.(1962) 66, 1611
122. A.HENGLEIN - Intern.J.Appl.Rad.Isotopes (1960) 8, 149
123. E.MÜLLER & G.SCHMID - Chem.Ber.(1961) 94, 1364
124. E.MÜLLER & H.METZGER - Chem.Ber.(1956) 89, 396
125. C.N.R.RAO - "Chemical Applications of Infrared Spectroscopy", Academic Press,
New-York, 1963
126. L.H.CROSS & A.C.ROLFE - Trans.Far.Soc.(1951) 47, 354
127. J.F.BROWN - J.Amer.Chem.Soc.(1955) 77, 6341
128. P.TARTE - Bull.Soc.Chim.Belges(1951) 60, 240
129. N.D.CHERONIS & J.B.ENTRIKIN - "Semimicroqualitative Organic Analysis", 2nd
edition, p.268 - Interscience, 1957
130. R.A.G.CARRINGTON - Spectrochim.Acta (1960) 16, 1279
131. W.LÜTTKE - Z.für Elektrochem.(1957) 61, 302
132. P.HARTECK - Ber.(1933) 66, 426
133. J.A.GRAY & D.W.G.STYLE - Trans.Far.Soc.(1952) 48, 1137
134. O.P.STRAUSZ & H.E.GUNNING - Trans.Far.Soc.(1964) 60, 347
135. J.MILHAUD & J.DURUP - J.Chim;Phys.(1962) 309
136. E.J.BURRELL Jr - J.Phys.Chem.(1962) 66, 401
137. S.CIBOROWSKI - J. Phys.Chem.(1963) 67, 1375
138. G.F.BLOOMFIELD & G.A.JEFFREY - J.Chem.Soc.(1944) 120
139. N.LEVY & C.W.SCAIFE - J.Chem.Soc.(1946) 1093
140. W.R.FORSYTHE & W.F.GIAUQUE - J.Amer.Chem.Soc.(1942) 64, 48
141. P.G.ASHMORE & B.J.TYLER - J.Chem.Soc.(1961) 1017
142. F.H.VERHOECK & F.DANIELS - J.Amer.Chem.Soc.(1931) 53, 1250
143. M.I.CHRISTIE, J.S.FROST & M.A.VOISEY - Trans.Far.Soc.(1965) 61, 674
144. A.V.TOPCHIEV - "Nitration of hydrocarbons and other organic compounds",
Pergamon, 1959
145. R.R.HENTZ - J.Phys.Chem.(1962) 66, 1622
146. T.J.SWORSKI, R.R.HENTZ & M.BURTON - J.Amer.Chem.Soc.(1951) 73, 1998
147. F.S.DAINTON, I.KOSA-SOMOGYI & G.A.SALMON - Trans.Far.Soc.(1965) 61, 871
148. C.H.LEIGH & M.SZWARC - J.Chem.Phys.(1952) 20, 844
149. T.GAÜMANN - Helv.Chim.Acta (1963) 46, 2873
150. J.HOIGNE & T.GAÜMANN - Helv.Chim.Acta (1961) 44, 2141

151. T.J.HARDWICK - J.Phys.Chem.(1962) 66, 117
152. A.G.SHERWOOD & H.E.GUNNING - J.Amer.Chem.Soc.(1963) 85, 3507
153. P.GRAY & A.WILLIAMS - Chem.Rev.(1959) 59, 239
154. J.H.RALEY, F.F.RUST & W.E.VAUGHAN - J.Amer.Chem.Soc.(1948) 70, 1336
155. M.A.A.CLYME & B.A.THURSH - Disc.Far.Soc.(1962) 33, 139
156. M.EUSUF & K.J.LAIDLER - Trans.Far.Soc.(1963) 59, 2750
157. R.A.HOLROYD & G.W.KLEIN - J.Phys.Chem.(1963) 67, 2273
158. KANG YANG - J.Amer.Chem.Soc.(1962) 84, 3795
159. H.I.SCHIFF & E.W.R.STEACIE - Can.J.Chem.(1951) 29, 1
160. A.F.TROTMAN-DICKENSON & E.W.R.STEACIE - J.Chem.Phys.(1951) 19, 329
161. L.M.THEARD - J.Phys.Chem.(1965) 69, 3292
162. M.T.DMITRIEV, L.V.SARADZHEV & M.A.MINIOVICH - J.Chim.Appl. U.R.S.S.(1960) 33, 808
163. R.A.FRIEDEL, A.G.SHARKEY, J.L.SCHULTZ & C.R.HUMBERT - Anal.Chem.(1953) 25
1314
164. R.N.HASZELDINE & J.JANDER - J.Chem.Soc.(1954) 691
165. M.PISKORZ & T.URBANSKI - Bull.Acad.Pol.Sci.(Série sc.chim.) (1963) 11, 607
166. M.PISKORZ & T.URBANSKI - Bull.Acad.Pol.Sci.(Série sc.chim.) (1963) 11, 615
167. M.PISKORZ & T.URBANSKI - Bull.Acad.Pol.Sci. " " " (1963) 11, 597
168. J.BLACHFORD & P.J.DYNE - Can.J.Chem.(1964) 42, 1165
169. M.I.CHRISTIE, C.GILBERT & M.A.VOISEY - J.Chem.Soc.(1964) 3147
170. M.I.CHRISTIE, J.M.COLLINS & M.A.VOISEY - Trans.Far.Soc.(1965) 61, 462
171. O.P.STRAUSZ & H.E.GUNNING - Can.J.Chem.(1963) 41, 1207
172. C.M.WODETZKI, P.A.McCUSKER & D.B.PETERSON - J.Phys.Chem.(1965) 69, 1056
173. T.W.WOODWARD & R.A.BACK - Can.J.Chem.(1963) 41, 1463
174. G.J.VERBEKE & C.A.WINKLER - J.Phys.Chem.(1960) 64, 319
175. G.G.MEISELS - J.Chem.Phys.(1964) 41, 51
176. R.K.CURRAN - Phys.Rev.(1962) 125, 910
177. M.CHER - J.Phys.Chem.(1964) 68, 1316
178. J.M.RAMARADHYA & G.R.FREEMAN - J.Chem.Phys.(1961) 34, 1726
179. W.VAN DUSEN Jr & F.K.TRUBY - J.Amer.Chem.Soc.(1965) 87, 188
180. J.L.MAGEE & K.FUNABASHI - Rad.Res.(1959) 10, 622

181. A.GOSSAUER - Z.für Naturf.(1965) 20a, 594
182. A.M.TARR , O.P.STRAUSZ & H.E.GUNNING - Trans.Far.Soc.(1965) 61, 1946
183. J.R.McNESBY - J.Phys.Chem.(1960) 64, 1671.
184. M.CHER, C.S.HOLLINGSWORTH & F.SICILIO - J.Phys.Chem.(1966) 70, 877
185. G.A.W.DERWISH, A.GALLI, A.GIARDINI-GUIDONI & G.G.VOLPI - J.Chem.Phys.
(1964) 41, 2998
186. R.P.BORKOWSKI & P.AUSLOOS - J.Chem.Phys.(1964) 40, 1128
187. P.NATALIS - Bull.Soc.Roy.Sci.Liège (1958) 27, 201
188. S.G.LIAS & P.AUSLOOS - J.Chem.Phys.(1962) 37, 877
189. J.HISSEL - Bull.Soc.Roy.Sci.Liège (1952) 21, 457
190. I.P.GRAGEROV & B.V.TCHIJOV - J.Chim.Org.U.R.S.S. (1965) 1, 838
191. R.H.LAWRENCE Jr & R.F.FIRESTONE - J.Amer.Chem.Soc.(1965) 87, 2288
192. P.W.BECK, D.V.KNIEBES & H.E.GUNNING - J.Chem.Phys.(1954) 22, 672
193. S.SATO, K.KIKUCHI & S.SHIDA - J.Chem.Phys.(1964) 41, 2216
194. L.KEVAN & W.F.LIBBY - J.Chem.Phys.(1965) 39, 1288
195. R.R.BERNECKER & F.A.LONG - J.Phys.Chem.(1961) 65, 1565
196. F.H.FIELD & J.L.FRANKLIN - "Electron Impact Phenomena", Academic Press,
New-York, 1957
197. D.P.STEVENSON & D.O.SCHISLER - J.Chem.Phys.(1958) 29, 282
198. F.H.FIELD & F.W.LAMPE - J.Amer.Chem.Soc.(1958) 80, 5587
199. V.L.TAL'ROZE & E.L.FRANKEVICH - Zh.Fiz.Khim.(1960) 34, 2709
200. C.W.HAND & H.VON WEYSSENHOFF - Can.J.Chem.(1964) 42, 195
201. K.R.RYAN & J.H.FUTRELL - J.Chem.Phys.(1965) 42, 824
202. F.H.DORMAN & J.D.MORRISON - J.Chem.Phys.(1963) 39, 1906
203. V.CERMAK & Z.HERMAN - Nucleonics (1961) 19, 106
204. R.E.HONIG - J.Chem.Phys.(1948) 16, 105

SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - PROPRIETES de l'OXYDE AZOTIQUE	
I. Influence de NO sur les processus primaires de la radiolyse	8
II. Réactions de NO avec les radicaux libres et propriétés des produits nitrosés formés	12
CHAPITRE II - CONDITIONS EXPERIMENTALES	15
CHAPITRE III - RADIOLYSE D'HYDROCARBURES LIQUIDES EN PRESENCE DE NO	
I. Radiolyse de cyclohexane en présence de NO	21
II. Radiolyse de cumène en présence de NO	44
III. Discussion générale	54
CHAPITRE IV - RADIOLYSE DE CYCLOHEXANE GAZEUX EN PRESENCE ET EN ABSENCE DE NO	
I. Efficacité de NO comme intercepteur de radicaux et réactions secondaires des produits nitrosés, avec NO sous différentes concentrations	56
II. Radiolyse de cyclohexane gazeux en absence et en présence de 2,6 mole % de NO	66
III. Discussion	87
CHAPITRE V - ETUDE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE DES REACTIONS ION-MOLECULE DANS LE CYCLO- HEXANE ET LES MELANGES CYCLOHEXANE + NO	
I. Réactions ion-molécule dans le cyclohexane	94
II. Réactions ion-molécule dans les mélanges cyclohexane + NO	98
III. Discussion	102
CONCLUSION	104

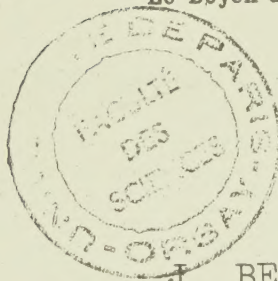
DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Vu et approuvé :

Orsay, le 14 Novembre 19 66

Le Doyen de la Faculté des Sciences,



J. BERGERARD.

Vu

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

J. ROCHE.

